

Thiago Corrêa de Freitas

# **Espalhamento Elástico de Elétrons por Moléculas de $\text{CH}_3\text{COOH}$ , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ , $\text{C}_3$ , e $\text{SF}_4$**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Márcio Henrique Franco Bettega

**Curitiba**

2009

*Acho que estou certo. Se estiver errado vou parecer um completo idiota.*

Erwin Schrödinger, sobre a teoria do campo unificado.

# Agradecimentos

À memória de minha avó, Ellena Schultz.

Aos meus pais, Elza e Luiz, pelo apoio e suporte.

À Aninha pelo carinho e apoio.

Ao Prof. Dr. Márcio Henrique Franco Bettega, pela orientação

À Noara e a Johara pelas nossas execuções de música de câmara movidas a wodka.

À Bia, pelas divertidas conversas sobre ciência, música, linguagem e idiomas que tivemos durante concertos e concertos.

Ao Max pelo incentivo e paciência com algumas aulas não muito satisfatórias.

Ao Albary pela amizade, discussões, colaboração e conspiração.

À Camile e à Ísis, pela grande amizade.

Ao Alexsander pelas canecas e copos quebrados.

Ao Aloísio pelos convites para medir tempos de reverberação de igrejas e executar música de câmara.

Ao Igor Fomin pelas conversas sobre o futuro.

Aos senhores Edison Palu e Ely A. Rodrigues, pelas conversas e incentivo.

Ao Professor Carlos de Carvalho pelo suporte computacional e estabilidade do sistema.

Ao Abel pelas discussões.

À Adriana pelas dicas preciosas.

Ao Márcio Varella pelas sugestões que deram bons resultados.

Aos professores Marco Aurélio Pinheiro Lima e Romarli F. da Costa pelas discussões e sugestões valiosas.

A CAPES pelo apoio financeiro parcial.

# Resumo

Neste trabalho foram calculadas seções de choque elásticas diferenciais, integrais e de transferência de momento para as moléculas de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), óxido de etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ), trímero de carbono ( $\text{C}_3$ ) e tetrafluoreto de enxofre ( $\text{SF}_4$ ). A descrição da estrutura eletrônica das moléculas foi feita através do método de Hartree-Fock-Roothaan (HFR), implementado com pseudopotenciais de Bachelet, Hamann e Schlüter, na aproximação restrita. Para os cálculos de espalhamento foi utilizado o método de Schwinger Multicanal com pseudopotencias (SMCPP) nas aproximações estático-troca (SE) e estático-troca mais polarização (SEP). Moléculas como o ácido acético possuem estreita relação com biomoléculas, pois são blocos em estruturas como as bases da cadeia de DNA. Estudos recentes revelaram que a interação de elétrons de baixa energia com estas moléculas podem levar a processos dissociativos via ressonâncias, os quais estão associados a diversos efeitos genotóxicos como mutações. Para o ácido acético não existem outros resultados teóricos ou experimentais para fins de comparação. O óxido de etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ) é amplamente usado na indústria de produtos químicos e também como fumegante e esterilizante de dispositivos de uso médico. Dada a evidência de que este composto é cancerígeno e mutagênico, é necessário evitar lança-lo no meio ambiente. Investigações em processos eletro-assistidos podem ajudar a desenvolver reatores de plasma eficientes para decompor o óxido de etileno em produtos menos perigosos. Existe algum interesse no óxido de etileno devido às observações interestelares. Os resultados aqui obtidos são comparados com os resultados experimentais para a seção de choque total obtidos por Szymtkowski *et al.* [3]. O  $\text{C}_3$  constitui uma molécula exótica (radical) encontrada em ambientes como nuvens estelares ou como produtos intermediários de processos de combustão de grafite em altas temperaturas. Os resultados aqui obtidos são comparados com o cálculo da seção de choque integral elástica realizado por Munjal *et al.* [5] na aproximação estático-troca. A molécula de  $\text{SF}_4$  é usada em plasmas de processamento para tratamento de materiais. Como uma parcela do plasma é constituída de elétrons, a interação destes com as moléculas do gás que formam o plasma fornecem dados importantes para a modelagem

dos mesmos. Os resultados aqui obtidos são comparados com os resultados experimentais para a seção de choque total obtidos por Szmytkowski *et al.* [4]. Para todos os processos descritos as seções de choque aqui calculadas constituem dados de fundamental importância para o seu entendimento.

# Abstract

In this work we have done calculations of elastic differential, integral and momentum transfer cross sections for acetic acid ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), ethylene oxide ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ), carbon trimer ( $\text{C}_3$ ) and sulfur tetrafluoride ( $\text{SF}_4$ ). The electronic structure of these molecules was described with the Hartree-Fock-Roothaan (HFR) method, with pseudopotentials of Bachelet, Hamann and Schlüter, in the restricted approach. The scattering calculations were done using the Schwinger multichannel method with pseudopotentials (SMCPP) in the static-exchange (SE) and in the static-exchange plus polarization (SEP) approximations. Molecules like acetic acid are quite related to biomolecules, once they are blocks in structures like the DNA chain. Recent studies show that interactions between low energy electrons and these molecules can start dissociative processes by resonances, which are related to genotoxic effects such as mutations. There are no other experimental or theoretical results. The ethylene oxide ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ) is widely used in the chemical industry and also as a fumigant and a sterilant of medical devices. Due to the evidenced that ethylene oxide's mutagenic and carcinogenic, it is necessary to prevent the release of this compound into the environment. Investigations of electron assisted processes may help in the design and construction of efficient plasma reactors to decompose the waste of ethylene oxide to less harmful products. Some interest in ethylene oxide comes also from recent interstellar observations. The results here obtained for  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  are compared with the experimental measurements of Szymtkowski *et al.* [3] for the total cross section. The  $\text{C}_3$  is a kind of exotic molecule (radical) that can be formed in interstellar clouds and in process of combustion of graphite at high temperatures. The results here obtained for  $\text{C}_3$  are compared with the calculations of the elastic integral cross section of Munjal *et al.* [5] in the static-exchange approach. The  $\text{SF}_4$  molecule is used in processing plasmas for materials treatment, since most of a plasma is made up of electrons, the interaction between these ones and the molecules of the plasma is an important data source to understand the related process. The results here obtained for  $\text{SF}_4$  are compared with the experimental measurements of Szymtkowski *et al.* [4] for the total cross section.

# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>x</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xiii</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Descrição do Alvo</b>	<b>6</b>
2.1 Introdução . . . . .	6
2.2 Unidades Atômicas . . . . .	7
2.3 O Método de Hartree-Fock-Roothaan . . . . .	8
2.4 Os Pseudopotenciais . . . . .	13
2.5 Orbitais Virtuais Modificados (MVO's) e Orbitais Virtuais Melhorados (IVO's) . . . . .	16
2.6 Programas de Apoio . . . . .	18

2.6.1	GAMESS e MacMolPlot . . . . .	18
2.6.2	O Potencial Eletrostático no MacMolPlot . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Descrição do Espalhamento</b>	<b>19</b>
3.1	Introdução . . . . .	19
3.2	A Equação de Lippmann-Schwinger . . . . .	20
3.3	O Método de Schwinger Multicanal . . . . .	24
3.3.1	Descrição do Método . . . . .	24
3.3.2	Aproximação Estático-Troca ( <i>Static-Exchange-SE</i> ) . . . . .	34
3.3.3	Aproximação Estático-Troca mais Polarização ( <i>Static-Exchange plus Polarization-SEP</i> ) . . . . .	34
3.4	Mudança do Referencial da Molécula para o Referencial do Laboratório . . . . .	36
3.5	Sobre Ressonâncias de Forma . . . . .	38
3.6	<i>Born Closure</i> . . . . .	41
3.7	Limpeza de Configurações . . . . .	42
<b>4</b>	<b>Ácido Acético - CH<sub>3</sub>COOH</b>	<b>43</b>
4.1	Introdução . . . . .	43



4.2	Procedimentos Computacionais . . . . .	45
4.3	Resultados e Discussão . . . . .	47
4.4	Conclusões . . . . .	55
<b>5</b>	<b>Óxido de Etileno - C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O</b>	<b>56</b>
5.1	Introdução . . . . .	56
5.2	Procedimentos Computacionais . . . . .	58
5.3	Resultados e Discussão . . . . .	62
5.4	Conclusões . . . . .	70
<b>6</b>	<b>Trímero de Carbono-C<sub>3</sub></b>	<b>71</b>
6.1	Introdução . . . . .	71
6.2	Procedimentos Computacionais . . . . .	73
6.3	Resultados e Discussão . . . . .	75
6.4	Conclusões . . . . .	83
<b>7</b>	<b>Tetrafluoreto de Enxofre-SF<sub>4</sub></b>	<b>84</b>
7.1	Introdução . . . . .	84
7.2	Procedimentos Computacionais . . . . .	86

7.3	Resultados e Discussão . . . . .	89
7.4	Conclusões . . . . .	97
<b>8</b>	<b>Conclusão</b>	<b>98</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>101</b>
	<b>Apêndice</b>	<b>108</b>

# Lista de Figuras

2.1	Comparação entre a função radial real e a pseudofunção radial para o Si. . .	14
3.1	Representação esquemática do sistema estudado. . . . .	22
3.2	Representação esquemática das rotações de Euler. . . . .	38
3.3	Representação esquemática do potencial efetivo. . . . .	39
4.1	Estrutura geométrica, simetria e momento de dipolo da molécula $\text{CH}_3\text{COOH}$ . . .	45
4.2	Seções de choque nas aproximações SE e SEP para a molécula $\text{CH}_3\text{COOH}$ . . .	51
4.3	Decomposição por simetrias da seção de choque integral elástica para a molécula $\text{CH}_3\text{COOH}$ . . . . .	52
4.4	Seções de choque diferenciais para a molécula $\text{CH}_3\text{COOH}$ . . . . .	53
4.5	Comparação entre as seções de choque para as moléculas $\text{HCOOH}$ , $\text{CH}_3\text{COOH}$ e $\text{CF}_3\text{COOH}$ . . . . .	54
4.6	Comparação entre os LUMOs das moléculas $\text{HCOOH}$ , $\text{CH}_3\text{COOH}$ e $\text{CF}_3\text{COOH}$ . . .	55

5.1	Estrutura geométrica, simetria e dipolo da molécula $C_2H_4O$ . . . . .	58
5.2	Seções de choque diferenciais para a molécula de $C_2H_4O$ . . . . .	65
5.3	Seções de choque diferenciais para a molécula de $C_2H_4O$ . . . . .	66
5.4	Seções de choque nas aproximações SE e SEP para a molécula $C_2H_4O$ . . .	67
5.5	Decomposição por simetrias da seção de choque integral elástica para a molécula $C_2H_4O$ . . . . .	68
5.6	Seções de choque nas aproximações SE e SEP para a molécula $C_2H_4O$ com <i>Born closure</i> . . . . .	69
6.1	Estrutura geométrica e distribuição de carga da molécula $C_3$ . . . . .	72
6.2	Seções de choque nas aproximações SE e SEP para a molécula $C_3$ . . . . .	79
6.3	Decomposição por simetrias da seção de choque integral elástica para a molécula $C_3$ . . . . .	80
6.4	Mínimo de Ramsauer-Townsend, seção de choque da simetria $\Sigma_g$ e autofase da onda $s$ . . . . .	81
6.5	Seções de choque diferenciais para a molécula $C_3$ . . . . .	82
7.1	Estrutura geométrica, simetria e dipolo da molécula $SF_4$ . . . . .	85
7.2	Seções de choque diferenciais para a molécula $SF_4$ . . . . .	90
7.3	Seções de choque diferenciais para a molécula $SF_4$ . . . . .	91

7.4	Seções de choque nas aproximações SE e SEP para a molécula $\text{SF}_4$ . . . . .	92
7.5	Decomposição por simetrias da seção de choque integral elástica para a molécula $\text{SF}_4$ . . . . .	93
7.6	Seção de choque integral elástica para a simetria $B_1$ da molécula $\text{SF}_4$ . . . . .	94

# Lista de Tabelas

2.1	Unidades atômicas. . . . .	7
3.1	Nomes dados às funções primitivas. . . . .	32
4.1	Coordenadas dos átomos da molécula $\text{CH}_3\text{COOH}$ . . . . .	44
4.2	Funções de base do tipo $s$ e $p$ para os átomos pesados da molécula $\text{CH}_3\text{COOH}$ . . . . .	46
4.3	Funções de base do tipo $d$ para os átomos pesados da molécula $\text{CH}_3\text{COOH}$ . . . . .	47
4.4	Funções de base do tipo $s$ e $p$ para os átomos leves da molécula $\text{CH}_3\text{COOH}$ . . . . .	47
4.5	Energias associadas ao LUMO e LUMO+1 (em hartree) para o ácido acético, ácido fórmico e ácido trifluoracético. . . . .	50
5.1	Coordenadas dos átomos da molécula $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ . . . . .	59
5.2	Funções de base do tipo $s$ e $p$ para os átomos pesados da molécula $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ . . . . .	60
5.3	Funções de base do tipo $d$ para os átomos pesados da molécula $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ . . . . .	61
5.4	Funções de base do tipo $s$ e $p$ para os átomos leves da molécula $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ . . . . .	61

5.5	Funções de base do tipo $s$ , $p$ e $d$ para o centro de massa. . . . .	62
6.1	Coordenadas dos átomos e centros extras da molécula $C_3$ . . . . .	73
6.2	Esquerda: correspondência entre as simetrias dos grupos $D_{\infty h}$ e $D_{2h}$ . Direi- ta: simetrias das ondas parciais do grupo $D_{\infty h}$ . . . . .	75
6.3	Funções de base do tipo $s$ e $p$ para os átomos de carbono da molécula $C_3$ . .	76
6.4	Funções de base do tipo $s$ e $p$ para os centros extras da molécula $C_3$ . . . .	77
7.1	Coordenadas dos átomos da molécula $SF_4$ . . . . .	86
7.2	Funções de base do tipo $s$ , $p$ e $d$ para o átomo de enxofre da molécula $SF_4$ .	87
7.3	Funções de base do tipo $s$ , $p$ e $d$ para os átomos de flúor da molécula $SF_4$ . .	88

# Capítulo 1

## Introdução

Os processos de colisão entre elétrons e moléculas desempenham um papel fundamental em um grande número de processos de caráter prático, muitos destes aplicados em tecnologia de ponta [1, 2]. Assim sendo, há um grande interesse no estudo sistemático dos mesmos. A realização de experimentos para este tipo de estudo é relativamente complexa, pois requer alto vácuo e um feixe de elétrons colimado e monocromático, dificultando assim a obtenção de resultados. Uma forma alternativa de estudar essas colisões é através de métodos computacionais. Estes tiveram nas duas últimas décadas um desenvolvimento muito grande devido à evolução das servidoras de processamento em termos de espaço em disco, velocidade de processamento e disponibilidade de memória RAM .

O estudo do espalhamento de elétrons de baixa energia, menor que 60 eV, possui várias aplicações em diferentes áreas do conhecimento. Como exemplos temos o estudo de plasmas frios utilizados na manufatura de dispositivos em microeletrônica [1, 2, 3, 4], a simulação de atmosferas estelares [5], a dinâmica de nuvens interestelares e o estudo da interação entre elétrons e biomoléculas [6, 7]. Nestes processos os elétrons do contínuo interagem com as moléculas, induzindo fenômenos como a dissociação, formação de íons negativos, reações químicas, produção de elétrons livres, formação de radicais e



também de moléculas mais estáveis.

A interação de elétrons com biomoléculas teve um acentuado interesse depois da descoberta de que elétrons de baixa energia podem induzir um número significativo de quebras simples e duplas de fitas da cadeia de DNA [6, 7]. Além disso, esta interação possui um papel importante na ocorrência de danos às células vivas devido a processos de ionização. As macromoléculas que formam as bases do DNA podem ser vistas como construídas de blocos menores, as biomoléculas simples. Desta forma a interação de elétrons com a cadeia de DNA pode ser modelada a partir do estudo da interação de elétrons com os seus constituintes primários.

A principal aplicação industrial do estudo do espalhamento de elétrons por moléculas está relacionada com a análise e a modelagem de plasmas frios ou plasmas de processamento. A modelagem destes plasmas requer uma grande quantidade de dados, entre os quais as seções de choque para o espalhamento de elétrons pelas moléculas do gás que forma o plasma [1]. Plasmas de processamento consistem de gases parcialmente ionizados, os quais são aplicados na superfície de materiais para tratamentos de variados tipos, sendo também utilizados na fabricação de circuitos integrados pela indústria eletrônica, na produção de filmes finos e na fabricação de dispositivos semicondutores [2]. Estes plasmas são chamados de frios pois suas temperaturas geralmente são menores que 100 eV. Através de descargas elétricas neste meio são geradas as espécies químicas responsáveis pelo recobrimento dos substratos (*coating*), ataque e corrosão de superfícies (*etching*) e polimerização entre outros [1].

O impacto de elétrons em moléculas pode excitar estados dissociativos nas moléculas, possibilitando assim a dissociação em fragmentos de diversos tipos. Este processo é de fundamental importância quando se estuda a formação de fragmentos moleculares em atmosferas planetárias e em nuvens interestelares [5, 8]. Fenômenos semelhantes ocorrem em processos de combustão, quando a captura de um elétron por uma molécula leva à dissociação em presença de oxigênio, dando início ao processo de oxidação.

A obtenção de dados experimentais para os processos citados é bastante complexa, pois é necessário trabalhar em alto vácuo,  $\sim 10^{-7}$  torr, possuir uma fonte de

elétrons com uma banda muito estreita em energia,  $<0,1$  eV, além da dependência de fatores associados à calibração dos instrumentos de medida e a pureza dos gases utilizados. Desta forma os cálculos teóricos de espalhamento de elétrons por moléculas desempenham um papel fundamental, pois fornecem dados que auxiliam a interpretação, análise e caracterização de resultados experimentais quando estes existem. Quando não se dispõe de resultados experimentais os cálculos de espalhamento fornecem resultados coerentes quando comparados com outros resultados teóricos ou resultados experimentais para outros sistemas similares.

Como o problema de espalhamento envolve os elétrons da molécula mais o elétron incidente, torna-se um problema de muitos corpos, o qual apresenta inúmeras complicações inerentes, as quais impedem a obtenção de uma solução analítica fechada [9, 12]. Desta forma se fazem necessárias algumas simplificações para a realização dos cálculos. A primeira simplificação consiste em adotar a aproximação de núcleos fixos, também chamada de aproximação de Born-Oppenheimer, na qual os núcleos atômicos são considerados fixos no espaço, sem que exista a possibilidade de vibrações e da relaxação da geometria. A segunda simplificação consiste em ignorar as deformações da nuvem eletrônica da molécula, devido à presença do elétron incidente. Assim são considerados somente os efeitos coulumbianos e os efeitos de troca advindos da indistinguibilidade dos elétrons, sendo esta a aproximação estático-troca (*static-exchange-SE*). Os efeitos de polarização são incluídos posteriormente, em uma segunda etapa que visa descrever adequadamente o processo de espalhamento em baixas energias, geralmente para valores da energia do elétron incidente menores que 10 eV. Esta é chamada de aproximação estático-troca mais polarização (*static-exchange plus polarization-SEP*).

Para descrever a estrutura eletrônica das moléculas é utilizado o método de Hartree-Fock-Roothaan (HFR) [10, 11]. Aplica-se então o método variacional, tendo como funcional a energia eletrônica, e como parâmetros variacionais os spin-orbitais. Desta forma procura-se o conjunto de spin-orbitais que minimiza a energia eletrônica. Isso leva às equações de Hartree-Fock, um conjunto de equações integro diferenciais não lineares acopladas. Então é introduzida a expansão em uma base conhecida, o que transforma o

problema de equações integro diferenciais em um problema matricial. Os orbitais moleculares são escritos como combinações lineares de orbitais atômicos. São adotadas as funções do tipo gaussianas-cartesianas para representar os orbitais atômicos. São usados pseudopotenciais substituindo os elétrons de caroço dos átomos e o mesmo número de prótons do núcleo atômico, visando diminuir os custos computacionais [12, 13].

Na descrição do processo de espalhamento é utilizado o Método de Schwinger Multicanal (SMC) [14, 15, 16] com pseudopotenciais (SMCPP) [17] de Bachelet, Haman e Schlüter [18]. Este é um método variacional para a amplitude de espalhamento, o qual permite incorporar os efeitos do potencial estático, de troca e polarização de forma *ab initio*, para moléculas de geometria arbitrária. Os orbitais moleculares gerados previamente são utilizados como base para a expansão da função de onda de espalhamento.

A molécula de ácido acético,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , é um constituinte das macromoléculas que formam partes das bases do DNA. Portanto o interesse no estudo do espalhamento de elétrons por esta molécula, reside no fato de que este processo está associado a danos que podem ser causados em células vivas. São calculadas seções de choque diferenciais elásticas e a seção de choque integral elástica. Foi encontrada uma ressonância em torno de 1,7 eV, a qual está associada ao processo de dissociação pelo elétron capturado, formando como produtos  $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}$ . Estudos experimentais [19, 20, 21, 22] indicam a existência desta ressonância em torno de 1,5 eV. Não existem outros resultados teóricos ou experimentais para fins de comparação.

Foi estudado o espalhamento de elétrons por moléculas de óxido de etileno,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ , também devido ao interesse associado a processos biológicos e ecológicos, uma vez que este composto é extremamente tóxico, podendo inclusive induzir mutações. Foram calculadas seções de choque elásticas diferenciais, integral e de transferência de momento. Existe o resultado experimental para a seção de choque total de Szmytkowski *et al.* [3], o qual apresenta uma estrutura em torno de 4,5 eV. Os resultados obtidos por Allan *et al.* [24] também suportam a existência desta estrutura. Esta foi aqui caracterizada, segundo os cálculos realizados, como uma ressonância de forma da simetria  $\text{B}_2$ . Existe acordo qualitativo e quantitativo entre os resultados experimentais e os aqui calculados.

Para o estudo do espalhamento de elétrons por moléculas de  $C_3$ , os cálculos realizados na aproximação estático-troca para a seção de choque integral elástica apresentam acordo qualitativo e quantitativo com os cálculos de Munjal *et al.* [5] na mesma aproximação. A inclusão dos efeitos de polarização revelou a existência de um mínimo de Ramsauer-Townsend em torno de 0,55 eV. Existe uma estrutura em torno de 7,5 eV, oriunda de uma ressonância da simetria  $\Pi_u$  a qual move-se para cerca de 5,5 eV com a inclusão dos efeitos de polarização. Foram calculadas também seções de choque diferenciais elásticas.

Para a molécula de  $SF_4$  existe a medida da seção de choque total, obtida por Szmytkowski *et al.* [4]. Foram calculadas seções de choque diferenciais, integral elástica e de transferência de momento. Os resultados experimentais apresentam uma estrutura em torno de 2,5 eV, a qual foi caracterizada como uma superposição de ressonâncias das simetrias  $A_1$  e  $B_2$ , existe também outra estrutura ao redor de 12 eV proveniente da simetria  $A_2$ . Para a simetria  $B_1$ , quando comparados os resultados dos cálculos com e sem os efeitos de polarização, verifica-se que uma estrutura que aparece em torno de 1,0 eV desaparece quando são incluídos os efeitos de polarização.

No capítulo 2 é feita a descrição do alvo, são discutidas as unidades atômicas, o método de Hartree-Fock-Roothaan, os pseudopotenciais, os orbitais virtuais melhorados, os orbitais virtuais modificados e os programas de apoio usados. No capítulo 3 é feita a descrição do espalhamento, são discutidas a equação de Lippman-Schwinger, o método de Schwinger multicanal, as aproximações estático-troca e estático-troca mais polarização, a mudança do referencial da molécula para o referencial do laboratório, o procedimento *Born closure* e o procedimento de limpeza de configurações.

No capítulo 4 são apresentados os procedimentos computacionais, resultados, discussões e conclusões para a molécula  $CH_3COOH$ . No capítulo 5 são apresentados os procedimentos computacionais, resultados, discussões e conclusões para a molécula  $C_2H_4O$ . No capítulo 6 são apresentados os procedimentos computacionais, resultados, discussões e conclusões para a molécula  $C_3$ . No capítulo 7 são apresentados os procedimentos computacionais, resultados, discussões e conclusões para a molécula  $SF_4$ .

# Capítulo 2

## Descrição do Alvo

### 2.1 Introdução

Em cálculos de espalhamento de elétrons por moléculas, o primeiro passo consiste na descrição do alvo. Neste caso trata-se de uma molécula constituída por  $M$  núcleos e  $N$  elétrons. Em geral, estes elétrons estão arranjados de tal forma que os orbitais moleculares se encontram duplamente ocupados. Desta forma o *spin* total é nulo e, as moléculas são ditas de camada fechada, pois o estado fundamental da molécula é um estado de singleto.

A função de onda do estado eletrônico fundamental da molécula é obtida através do método de Hartree-Fock-Roothaan [10, 11]. Este pode ser encarado como uma extensão das idéias de Niels Bohr [32, 34], uma vez que existe uma função de onda para cada elétron e a composição anti-simétrica destas, através de um determinante de Slater [11], forma a função de onda total do sistema de  $N$  elétrons.

A aproximação de Born-Oppenheimer [35] é usada na descrição da estrutura eletrônica da molécula. Esta consiste no fato de que os núcleos atômicos são mais massivos que os elétrons, e portanto possuem tempos característicos para seus movimen-

tos que são muito maiores que o tempo característico do movimento eletrônico. Assim os elétrons estão sujeitos à interação com uma configuração nuclear estática, e os núcleos a uma distribuição eletrônica média. Desta forma, o problema da estrutura eletrônica da molécula dependerá somente de forma paramétrica das coordenadas nucleares.

## 2.2 Unidades Atômicas

Em todo este trabalho serão usadas unidades atômicas, salvo em casos onde estiver explícito o contrário. Estas unidades e seus correspondentes valores no SI são mostradas na tabela 2.1 para as principais grandezas aqui usadas. Desta forma é feito  $\hbar = e = m_e = 1$ , onde  $\hbar$  é a constante de Planck dividida por  $2\pi$ ,  $e$  é o módulo da carga do elétron,  $m_e$  é a massa do elétron.

Neste sistema de unidades usa-se o raio de Bohr  $a_0$  como unidade de comprimento, o Hartree como unidade de energia e o raio de Bohr ao quadrado  $a_0^2$  como unidade de seção de choque integral. Também são usadas como unidades ao longo do trabalho o angstrom,  $1a_0=0,5291\text{\AA}$  e, o elétron-volt, tal que  $1\text{Hartree}=27,2\text{ eV}$ .

Grandeza	Fator	Valor no SI
Comprimento	$a_0$	$5,2918 \times 10^{-11} \text{m}$
Massa	$m_e$	$9,1095 \times 10^{-31} \text{kg}$
Carga	$e$	$1,6022 \times 10^{-19} \text{ C}$
Energia	$\mathcal{E}_a$	$4,3598 \times 10^{-18} \text{ J}$
Dipolo Elétrico	$ea_0$	$8,4784 \times 10^{-30} \text{ Cm}$

Tabela 2.1: Principais unidades atômicas utilizadas neste trabalho e seus respectivos fatores de conversão para o SI.

## 2.3 O Método de Hartree-Fock-Roothaan

Se  $|\Phi_0\rangle$  é a função de onda eletrônica tentativa do estado fundamental de uma molécula, a energia eletrônica é dada por

$$E_0 = \frac{\langle \Phi_0 | H_N | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle}. \quad (2.1)$$

O operador Hamiltoniano eletrônico, em unidades atômicas, é dado pela seguinte expressão

$$H_N = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{r}_A|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (2.2)$$

O primeiro termo consiste no operador de energia cinética de cada um dos  $N$  elétrons e  $\nabla_i^2$  é o operador de Laplace atuando sobre as coordenadas do  $i$ -ésimo elétron. O segundo termo é o operador de energia potencial de interação entre cada um dos  $N$  elétrons de coordenada  $\vec{r}_i$  com cada um dos  $M$  núcleos de número atômico  $Z_A$  e coordenada  $\vec{r}_A$ . O terceiro termo é o operador de energia potencial de interação dos elétrons de coordenadas  $\vec{r}_i$  e  $\vec{r}_j$ .

O sistema de  $N$  elétrons da molécula segue a estatística de Fermi-Dirac, portanto a função de onda correspondente deve ser anti-simétrica com relação a troca de dois elétrons quaisquer. Uma forma de escrever esta função de onda é através do determinante de Slater formado por um conjunto de *spin* orbitais, a saber:

$$|\Phi_0\rangle = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(\vec{x}_1) & \chi_j(\vec{x}_1) & \dots & \chi_k(\vec{x}_1) \\ \chi_i(\vec{x}_2) & \chi_j(\vec{x}_2) & \dots & \chi_k(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(\vec{x}_N) & \chi_j(\vec{x}_N) & \dots & \chi_k(\vec{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (2.3)$$

onde  $(N!)^{-1/2}$  corresponde ao fator de normalização. Cada *spin* orbital  $\chi(\vec{x}_i)$  consiste de um produto de duas funções, uma com dependência espacial e outra de *spin*. A função espacial é dada por  $\varphi(\vec{r}_i)$ . Para a parte de *spin*, existem duas funções,  $\alpha(\omega)$  que possui autovalor de  $S_z$  igual a  $+\frac{1}{2}$  e  $\beta(\omega)$  correspondendo à função de *spin* com autovalor de  $S_z$  igual a  $-\frac{1}{2}$ . As funções de *spin* são ortonormais

$$\int \alpha^*(\omega) \alpha(\omega) d\omega = \int \beta^*(\omega) \beta(\omega) d\omega = 1 \quad (2.4)$$

$$\int \alpha^*(\omega)\beta(\omega)d\omega = \int \beta^*(\omega)\alpha(\omega)d\omega = 0. \quad (2.5)$$

Assim, existem duas possibilidades para a construção dos *spin* orbitais, sendo elas:

$$\chi(\vec{x}_i) = \varphi(\vec{r}_i)\alpha(\omega),$$

$$\chi(\vec{x}_i) = \varphi(\vec{r}_i)\beta(\omega).$$

Como todas as moléculas descritas neste trabalho possuem orbitais moleculares duplamente ocupados, será usada a aproximação na qual a parte espacial de cada orbital de spin é a mesma para as diferentes funções  $\alpha(\omega)$  e  $\beta(\omega)$ . Esta aproximação é chamada de Hartree-Fock restrito.

Para obter o melhor conjunto de spin-orbitais  $\chi(\vec{x}_i)$  a serem usados, é aplicado o método variacional, tendo como funcional a energia eletrônica do estado fundamental  $E_0$ . Desta forma o funcional energia eletrônica é escrito em termos dos spin-orbitais  $\chi(\vec{x}_i)$  que formam  $|\Phi_0\rangle$  através da equação 1.1.

Impondo a condição de que  $\delta E[\Phi_0] = 0$ , ou seja, a energia é estacionária com relação às variações da forma  $|\Phi_0\rangle \rightarrow |\Phi_0\rangle + |\delta\Phi_0\rangle$  e utilizando na seqüência os multiplicadores de Lagrange, obtém-se então um sistema de  $N$  equações integro diferenciais acopladas não lineares. Estas são da seguinte forma

$$f(i)\chi_n(\vec{x}_i) = \varepsilon_n\chi_n(\vec{x}_i), \quad (2.6)$$

onde  $f(i)$  é o operador de Fock dado por

$$f(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF}(i). \quad (2.7)$$

O índice  $i$  varia de 1 até  $N$  e  $v^{HF}(i)$  é o potencial de Hartree-Fock. Este é equivalente ao potencial experimentado pelo  $i$ -ésimo elétron devido aos outros elétrons, e depende somente dos *spin* orbitais dos outros  $N - 1$  elétrons. O operador de Fock depende de suas autofunções através do potencial de Hartree-Fock. Este é escrito em termos dos operadores de Coulomb  $J_i(1)$ , o qual traz a informação sobre as interações de origem eletrostática, e o operador de troca  $K_i(1)$ , o qual surge devido a indistinguibilidade dos elétrons, tal que

$$v^{HF}(1) = \sum_b J_b(1) - K_b(1). \quad (2.8)$$



Onde os operadores atuam da seguinte forma, sendo o operador de Coulomb

$$J_i(1)\chi_j(1) = \left[ \int d\vec{r}_2 \chi_i^*(2) r_{12}^{-1} \chi_j(2) \right] \chi_j(1), \quad (2.9)$$

e o operador de troca

$$K_i(1)\chi_j(1) = \left[ \int d\vec{r}_2 \chi_i^*(2) r_{12}^{-1} \chi_j(1) \right] \chi_i(1). \quad (2.10)$$

A solução da equação 2.6 é um conjunto ortonormal de *spin* orbitais, cada qual com energia  $\varepsilon_i$ , podendo estes estarem ocupados (orbitais de buraco, pois quando são feitas excitações são feitos buracos nestes orbitais) ou vazios (orbitais virtuais ou orbitais de partícula, pois quando são feitas excitações são colocadas partículas nestes orbitais). Como as moléculas aqui discutidas possuem camada fechada, ou seja, cada um dos orbitais de buraco esta ocupado por dois elétrons, é necessário apenas computar  $N/2$  orbitais espaciais.

A energia eletrônica do alvo em termos destes orbitais moleculares pode ser escrita de forma simples em termos dos seguintes elementos de matriz de operadores bem definidos, tal que

$$E_0 = 2 \sum_{i=1}^{N/2} h_{ii} + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}). \quad (2.11)$$

Sendo  $h_{ii}$  o termo de uma partícula, o qual consiste na soma da energia cinética com a energia de atração elétron-núcleo. Para um sistema de  $M$  núcleos de número atômico  $Z_A$ , o operador de uma partícula é

$$h(\vec{r}_1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_A|}, \quad (2.12)$$

e os seus elementos de matriz são

$$h_{ii} = \int d\vec{r}_1 \varphi_i^*(\vec{r}_1) \left[ -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_A|} \right] \varphi_i(\vec{r}_1). \quad (2.13)$$

O operador de Coulomb é local, e dado por

$$J_j(\vec{r}_1)\varphi_i(\vec{r}_1) = \left[ \int d\vec{r}_2 \varphi_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \varphi_j(\vec{r}_2) \right] \varphi_i(\vec{r}_1), \quad (2.14)$$

o elemento de matriz  $J_{ij}$  é chamado de integral de Coulomb e representa a interação entre duas densidades de carga, sendo dado por

$$J_{ij} = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \varphi_i^*(\vec{r}_1) \varphi_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \varphi_i(\vec{r}_1) \varphi_j(\vec{r}_2). \quad (2.15)$$

O operador de troca é não local, e dado por

$$K_j(\vec{r}_1) \varphi_i(\vec{r}_1) = \left[ \int d\vec{r}_2 \varphi_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \varphi_i^*(\vec{r}_2) \right] \varphi_j(\vec{r}_1), \quad (2.16)$$

o elemento de matriz  $K_{ij}$  é chamado de integral de troca e está associado à indistinguibilidade dos elétrons, sendo dado por

$$K_{ij} = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \varphi_i^*(\vec{r}_1) \varphi_j(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \varphi_j^*(\vec{r}_2) \varphi_i(\vec{r}_1). \quad (2.17)$$

Para obter a solução deste problema, é feita uma expansão dos orbitais moleculares em termos de uma base constituída de orbitais atômicos  $\{\phi_\mu\}$  conhecidos. Este procedimento permite escrever os orbitais moleculares como combinações lineares de orbitais atômicos

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^k C_{\mu i} \phi_\mu. \quad (2.18)$$

Cada um destes orbitais atômicos  $\phi_\mu$  é escrito como uma função gaussianas-cartesiana ou uma combinação linear de funções gaussianas-cartesianas, que são reais e dadas pela seguinte expressão:

$$f(\vec{r}, \vec{r}_0, l, m, n, \alpha) = N_\alpha (x - x_0)^l (y - y_0)^m (z - z_0)^n e^{-\alpha |\vec{r} - \vec{r}_0|^2}, \quad (2.19)$$

sendo  $\vec{r}$  a variável espacial,  $\vec{r}_0$  a posição onde a função está centrada,  $N_\alpha$  é um fator de normalização,  $\{l, m, n\}$  são os expoentes da parte cartesiana e  $\alpha$  é o expoente da parte gaussiana. O uso deste tipo específico de função permite que as integrais associadas aos operadores de uma partícula, Coulomb e troca sejam realizadas de forma analítica, como mostrado por Boys [38, 39].

Dado o fato de que estas funções não são ortonormais, pode-se definir o elemento da matriz de *overlap*, a qual traz a informação associada a quanto um orbital  $\mu$  se estende dentro de um orbital  $\nu$ , dado por:

$$S_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu(\vec{r}_1) \phi_\nu(\vec{r}_1). \quad (2.20)$$

A expansão dos orbitais moleculares em termos de orbitais atômicos transforma o conjunto de  $N$  equações integro diferenciais não lineares de Hartree-Fock, equação 2.6, em uma equação matricial linear, chamada equação de Hartree-Fock-Roothaan. Este procedimento foi introduzido por Roothaan [10], resultando em:

$$\sum_{\nu=1}^k F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu=1}^k S_{\mu\nu} C_{\nu i}, \quad (2.21)$$

onde  $i = 1, 2, \dots, k$ ,  $C_{\nu i}$  é uma matriz quadrada de ordem  $k$  dos coeficientes de expansão,  $\varepsilon_i$  é a energia associada ao orbital  $i$ ,  $S_{\mu\nu}$  a matriz de overlap, e  $F_{\mu\nu}$  é a matriz de Fock dada por

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{nuc} + G_{\mu\nu}, \quad (2.22)$$

com  $H_{\mu\nu}^{nuc}$  sendo o hamiltoniano do núcleo, o qual consiste na soma da integral de energia cinética com a integral de atração nuclear, e  $G_{\mu\nu}$  é o operador de dois elétrons da matriz de Fock. A expressão para o hamiltoniano do núcleo é

$$H_{\mu\nu}^{nuc} = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{nuc}. \quad (2.23)$$

onde os termos de energia cinética e energia potencial são dados respectivamente por:

$$T_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_{\mu}(\vec{r}_1) \left[ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right] \phi_{\nu}(\vec{r}_1), \quad (2.24)$$

$$V_{\mu\nu}^{nuc} = \int d\vec{r}_1 \phi_{\mu}(\vec{r}_1) \left[ \sum_{A=1}^M -\frac{Z_A}{r_1 - \vec{r}_A} \right] \phi_{\nu}(\vec{r}_1). \quad (2.25)$$

O operador de dois elétrons  $G_{\mu\nu}$  é dado por:

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu)], \quad (2.26)$$

onde é introduzida a matriz da densidade de carga

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} C_{\lambda i} C_{\sigma i}, \quad (2.27)$$

e a notação  $(\mu\nu|\sigma\lambda)$  corresponde a:

$$(\mu\nu|\sigma\lambda) = \int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2 \phi_{\mu}(1) \phi_{\nu}(1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_{\lambda}(2) \phi_{\sigma}(2). \quad (2.28)$$

Construída desta forma a matriz de Fock é hermitiana, sendo composta de uma parte fixa, a de um elétron ( $H_{\mu\nu}^{nuc}$ ), para um conjunto de bases e, outra parte que depende da matriz densidade ( $P_{\lambda\sigma}$ ) e das integrais de dois elétrons.

Como a matriz de Fock depende dos  $C_{\mu i}$ 's [34], ela só é conhecido quando os  $\varphi_i$ 's forem determinados. Assim, a solução da equação 2.21 é feita de forma iterativa. Partindo de um conjunto inicial de  $C_{\mu i}$ 's, a equação 2.21 é resolvida, constroi-se uma nova matriz de Fock e repete-se o processo até que seja obtida uma autoconsistência entre o valor de entrada e o valor de saída para alguma quantidade como a matriz de população ou a energia. A convergência destes cálculos é atingida com valores entre 100 e 200 iterações.

## 2.4 Os Pseudopotenciais

O estudo do espalhamento de elétrons por moléculas é realizado em duas etapas: a primeira consiste em descrever adequadamente o alvo molecular, a segunda é o cálculo do espalhamento propriamente dito. A dificuldade de se estudar moléculas com muitos elétrons reside no fato de que o número de funções de base (funções gaussianas-cartesianas), necessário para descrever o alvo e o espalhamento é tão grande que acarreta grande esforço computacional nos cálculos de espalhamento. Para reduzir este problema usam-se pseudopotenciais suaves, chamados *norm-conserving*, de norma conservada, para descrever os elétrons de caroço e o mesmo número de prótons do núcleo de cada átomo. Essa substituição é feita tanto nos cálculos de estrutura eletrônica como nos cálculos de espalhamento.

Os pseudopotenciais *norm-conserving* foram introduzidos por Hamann, Schlüter e Chiang e obtidos a partir de cálculos atômicos com todos os elétrons feitos dentro da aproximação da densidade local (LDA). São suaves e produzem pseudofunções de onda sem nós e iguais às funções de onda reais a partir de um raio de caroço  $r_c$ . Bachelet,

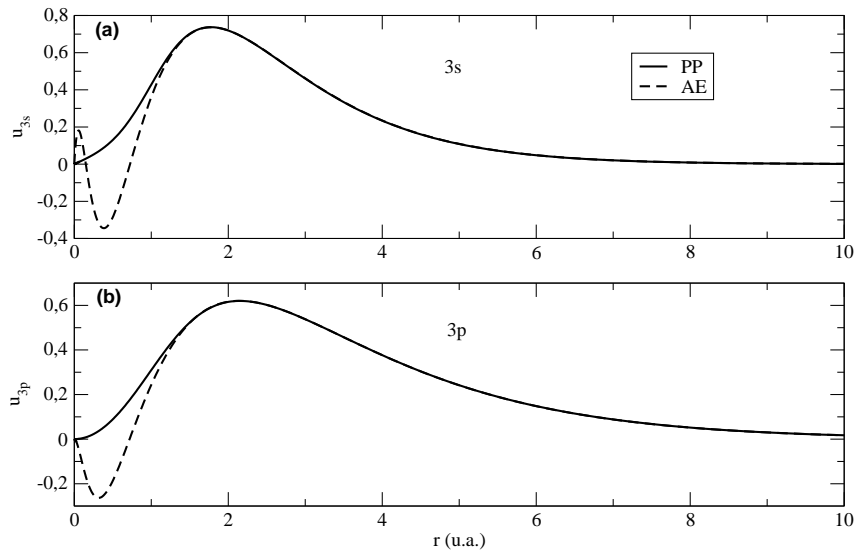


Figura 2.1: Comparação entre as funções radiais reais (AE) do átomo de silício 3s (a) e 3p (b) com as pseudofunções correspondentes (PP). As pseudofunções não apresentam nós como as funções reais, o que caracteriza o pseudopotencial como sendo suave, e a partir de um certo raio funções e pseudofunções coincidem, o que caracteriza a norma conservada dos pseudopotenciais.

Hamann e Schlüter introduziram correções relativísticas e tabelaram os pseudopotenciais para quase todos os elementos da tabela periódica, dados que se encontram em [18].

Os pseudopotenciais de BHS são não locais e possuem a forma:

$$\hat{V}_{PP} = \hat{V}_{core} + \hat{V}_{ion} \quad (2.29)$$

onde

$$\hat{V}_{core} = -\frac{Zv}{r} \sum_{i=1}^2 c_i \text{erf}[(\rho_i)^{1/2} r] \quad (2.30)$$

e

$$\hat{V}_{ion} = \sum_{n=0}^1 \sum_{j=1}^3 \sum_{l=0}^2 A_{njl} r^{2n} e^{-\sigma_{jl} r^2} \sum_{m=-l}^l |lm\rangle \langle lm| \quad (2.31)$$

O conjunto de parâmetros  $A_{njl}$ ,  $\sigma_{jl}$ ,  $c_i$  e  $\rho_i$  é tabelado no artigo de Bachelet *et al.* [18].

Nos cálculos Hartree-Fock, as integrais de três centros do potencial nuclear e de dois orbitais atômicos

$$V_{\mu\nu}^{nucl} = \int d\vec{r} \phi_{\mu} \left[ -\frac{Z_C}{r} \right] \phi_{\nu} \quad (2.32)$$

são substituídas pelas integrais de três centros do pseudopotencial

$$V_{\mu\nu}^{PP} = \int d\vec{r} \phi_{\mu} \hat{V}_{PP} \phi_{\nu} \quad (2.33)$$

e nos cálculos usando o Método Multicanal de Schwinger as integrais nucleares híbridas do potencial nuclear e um orbital atômico e uma onda plana

$$V_{\mu\nu}^{nucl} = \int d\vec{r} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \left[ -\frac{Z_C}{r} \right] \phi_{\nu} \quad (2.34)$$

são substituídas pelas integrais nucleares híbridas do pseudopotencial

$$V_{k\nu}^{PP} = \int d\vec{r} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \hat{V}_{PP} \phi_{\nu}. \quad (2.35)$$

Nestes cálculos, os orbitais atômicos são expandidos em termos das funções gaussianas-cartesianas (2.19), deste modo as integrais de três centros e as integrais híbridas nucleares podem ser calculadas analiticamente [12].

As funções de base gaussianas precisam ser geradas apropriadamente para cada tipo de pseudopotencial, as bases utilizadas nestes cálculos foram geradas dentro da

aproximação de densidade local (LDA-*local-density approximation*) segundo o processo descrito em [37].

Para exemplificar o comportamento do pseudopotencial, são analisadas as funções radiais  $3s$  e  $3p$  e as pseudofunções radiais correspondentes. Na figura 2.1 verifica-se que o pseudopotencial não possui nós e que a partir de um certo raio a função real e a pseudofunção coincidem.

## 2.5 Orbitais Virtuais Modificados (MVO's) e Orbitais Virtuais Melhorados (IVO's)

Para a inclusão dos efeitos de polarização nos cálculos de espalhamento, é feita a expansão da função de onda de espalhamento em termos de configurações que são excitações virtuais simples do tipo buraco-partícula. Porém os orbitais virtuais (*Virtual Orbitals*-VO's) gerados no cálculo Hartree-Fock-Roothaan não são apropriados para a descrição de estados excitados, pois suas respectivas energias não são caracterizadas adequadamente. Desta forma se faz necessário o uso de outro tipo de orbitais.

Uma possibilidade é o uso dos MVO's (*Modified Virtual Orbitals*) [41], os quais consistem em orbitais obtidos para o campo de um cátion de carga  $+2$ , onde foi retirado um orbital duplamente ocupado. O critério para retirar estes orbitais é energético, e visa excluir o orbital duplamente ocupado de maior energia. Para moléculas que possuem degenerescência de grau  $n$ , são excluídos  $n$  orbitais duplamente ocupados, totalizando uma carga de  $+2n$  e desta forma a simetria do estado fundamental da molécula é preservada. Estes novos orbitais são chamados de orbitais virtuais modificados (MVO's). Este procedimento não mistura orbitais ocupados e desocupados e, desta forma os orbitais virtuais de mais baixa energia se encontram na região dos orbitais de valência que foram retirados, sendo estes então correlacionados.

Outra possibilidade é o uso dos IVO's (*Improved Virtual Orbitals*) [42], os quais consistem em orbitais obtidos para o campo de  $N - 1$  elétrons, sendo  $N$  o número de

elétrons da molécula. O critério de escolha que define em qual orbital será feito o buraco é baseado na energia dos orbitais ocupados. Retira-se o elétron do orbital duplamente ocupado que possui a maior energia. Para tanto usa-se o teorema de Koopmans [11, 48], o qual diz:

*”A energia para remover um elétron de uma molécula de camada fechada é o negativo da energia do orbital cujo elétron será removido. A energia para adicionar um elétron a uma molécula de camada fechada é igual à energia do orbital onde será adicionado o elétron.”*

Seja um orbital ocupado  $i$  com autovalor  $\epsilon_i$ , o negativo de seu autovalor é a diferença entre a energia do sistema de  $N - 1$  elétrons  $E_i^{N-1}$ , onde foi retirado um elétron do orbital  $i$ , e a energia do sistema de  $N$  elétrons  $E_0^N$ , tal que este valor corresponde a energia de ionização para aquele elétron. A expressão para a energia de ionização é

$$-\epsilon_i = E_i^{N-1} - E_0^N. \quad (2.36)$$

Seja um orbital desocupado  $r$  com autovalor  $\epsilon_r$ , o negativo de seu autovalor é a diferença entre a energia do sistema de  $N$  elétrons  $E_0^N$  e a energia do sistema de  $N + 1$  elétrons  $E_r^{N+1}$ , onde foi adicionado um elétron no orbital  $r$ , tal que este valor corresponde à afinidade eletrônica para aquele orbital. A expressão para a afinidade eletrônica é

$$-\epsilon_r = E_0^N - E_r^{N+1}. \quad (2.37)$$

Neste caso, dos IVO's, adiciona-se um elétron ao sistema de  $N - 1$  elétrons, de forma que a energia necessária para adicionar este elétron é um valor próximo para a energia de excitação, desta forma os IVO's representam uma boa aproximação para a descrição de estados excitados.



## 2.6 Programas de Apoio

### 2.6.1 GAMESS e MacMolPlot

Para estudos preliminares de estrutura eletrônica, obtenção de geometrias otimizadas e cálculos de outras propriedades, é usado o *software* livre GAMESS [40] (*General Atomic and Molecular Eletronic Structures Systems*). Este possui implementado em seu código o cálculo de estrutura eletrônica molecular via método de Hartree-Fock-Roothaan, que foi apresentado neste capítulo.

Para a análise dos dados calculados a partir do GAMESS, é usado o *software* livre de interface gráfica MacMolPlt [36]. Todas as figuras de estruturas geométricas, operações de simetria, orbitais moleculares e potenciais eletrostáticos apresentados neste trabalho foram geradas com o MacMolPlot.

### 2.6.2 O Potencial Eletrostático no MacMolPlot

Para as figuras onde é mostrado o potencial eletrostático molecular, as superfícies foram computadas da seguinte forma:

$$V(\vec{r}) = \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{r}_A|} - \sum_{i=1, j=1}^{N, N} P_{ij} \int \frac{\varphi_i(\vec{r}') \varphi_j(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}', \quad (2.38)$$

onde  $Z_A$  é o número atômico do núcleo  $A$  centrado em  $\vec{r}_A$ , correndo o índice de soma sobre todos os  $M$  núcleos.  $P_{\lambda, \sigma}$  é o elemento da matriz de densidade de carga, equação 2.27, associado à base  $\{\varphi_i\}$ , correndo ambos os índices de soma sobre o número  $N$  de funções de base.

# Capítulo 3

## Descrição do Espalhamento

### 3.1 Introdução

Uma vez concluída a descrição do alvo, é preciso fazer a descrição do espalhamento. Neste capítulo são apresentados todos os procedimentos usados nos cálculos de espalhamento. A princípio é feita uma discussão sobre a equação de Lippmann-Schwinger, depois se passa para o princípio variacional de Schwinger, o qual tem como funcional a amplitude de espalhamento. Descreve-se então o método de Schwinger multicanal, as aproximações estático-troca e estático-troca mais polarização. Conclui-se o capítulo com a discussão de como se faz a mudança do referencial da molécula para o referencial do laboratório e também com a discussão sobre o *Born closure*, procedimento que introduz os efeitos do potencial de dipolo, o qual é de longo alcance, nos cálculos de espalhamento. São discutidas também as ressonâncias e o processo de limpeza de configurações.

## 3.2 A Equação de Lippmann-Schwinger

Num problema de espalhamento por um potencial efetivo  $U(\vec{r})$ , a equação de Schrödinger independente do tempo em unidades atômicas pode ser escrita como

$$[\nabla_r^2 + k^2]\psi(k, \vec{r}) = U(\vec{r})\psi(k, \vec{r}), \quad (3.1)$$

onde  $\psi(k, \vec{r})$  é a função de onda de espalhamento,  $k^2$  é a energia cinética da partícula e  $U = 2V$  é o potencial reduzido. A solução desta equação pode ser escrita como a soma de uma onda plana, a qual representa a parte não espalhada, acrescida de um termo que representa a parte espalhada, tal que

$$|\psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}\rangle = |\phi_{\vec{k}_i}\rangle + G_0^{(\pm)}U(\vec{r})|\psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}\rangle. \quad (3.2)$$

A função de Green  $G_0^{(\pm)}$  traz as condições de contorno da função de onda e, deve satisfazer a equação de Helmholtz,

$$(\nabla^2 + k^2)G_0^{(\pm)}(\vec{r}, \vec{r}') = \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}'), \quad (3.3)$$

onde o operador de Green da equação 3.3 pode ser escrito na forma 3.4, onde o fator  $\pm i\varepsilon$  é introduzido para remover as possíveis singularidades associada à  $(E - H_0)^{-1}$ .

$$G_0^{(\pm)} = \frac{1}{E - H_0 \pm i\varepsilon} \quad (3.4)$$

Na representação das coordenadas, multiplicando a equação 3.2 por  $\langle \vec{r} |$ , obtém-se a equação de Lippmann-Schwinger na forma integral

$$\psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) + \int d^3r' G_0^{(\pm)}(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}, \vec{r}') \psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}(\vec{r}'). \quad (3.5)$$

Introduzindo um conjunto completo de ondas planas em 3.4,

$$G_0^{(\pm)}(\vec{r}, \vec{r}') = -(2\pi)^{-3} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int \frac{e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}}{k'^2 - k^2 \mp i\varepsilon} dk'. \quad (3.6)$$

Para resolver a integral, deve-se levar em conta que  $\varepsilon$  é muito pequeno, obtendo assim a função de Green para a partícula livre:

$$G_0^{(\pm)}(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ik|\vec{r} - \vec{r}'|}}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (3.7)$$

Substituindo 3.7 na equação integral de Lippmann-Schwinger, e fazendo  $|\vec{r}| \rightarrow \infty$ , obtém-se como limite assintótico

$$\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) \rightarrow \phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) - \frac{e^{ikr}}{4\pi r} \int d^3r' e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}'} U(\vec{r}') \psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}'), \quad (3.8)$$

onde  $\vec{k}$  é o vetor de onda incidente ( $\vec{k}_i$ ) e,  $\vec{k}'$  é o vetor de onda espalhado ( $\vec{k}_f$ ). A solução da equação de Schrödinger para um problema de espalhamento [9] deve possuir como forma assintótica a expressão 3.9, onde  $A$  é uma constante,  $e^{ikz}$  representa a parte que não foi espalhada e  $f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r}$  representa uma onda esférica saindo do alvo e sendo modulada pela amplitude de espalhamento  $f(\theta, \phi)$ .

$$\psi(\vec{r}) \rightarrow A \left( e^{ikz} + f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right) \quad (3.9)$$

Comparando com a equação 3.9, a qual descreve o comportamento da função de onda de espalhamento em sua forma assintótica fora da região de influência do alvo, ver figura 3.1. Sendo  $f(\theta, \phi)$ , a amplitude de espalhamento, obtém-se que

$$f = -2\pi^2 \langle \phi_{\vec{k}_f} | U | \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle, \quad (3.10)$$

a qual também pode ser escrita como

$$f = -2\pi^2 \langle \psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | U | \phi_{\vec{k}_i} \rangle, \quad (3.11)$$

sendo  $\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$  a função de onda de espalhamento associada a  $\vec{k}_i$ ;  $\psi_{\vec{k}_f}^{(-)}$  a função de onda de espalhamento associada a  $\vec{k}_f$ ;  $\phi_{\vec{k}_i}$  e  $\phi_{\vec{k}_f}$  são ondas planas associadas a  $\vec{k}_i$  e  $\vec{k}_f$  respectivamente. A primeira expressão para a amplitude de espalhamento está relacionada com uma onda plana se propagando na direção de  $\vec{k}$  mais uma onda esférica saindo da região do alvo. A outra solução está associada a  $\psi_{\vec{k}_f}^{(-)}$  e corresponde a uma onda esférica convergindo.

Considerando o processo de colisão como sendo elástico, o módulo do vetor de onda se conserva,  $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f| = k$ , ocorrendo apenas mudança na sua direção. Neste trabalho são tratadas apenas as colisões elásticas, porém é possível estudar o espalhamento inelástico com o Método de Schwinger Multicanal com pseudopotenciais.

A amplitude de espalhamento é obtida através do método variacional,

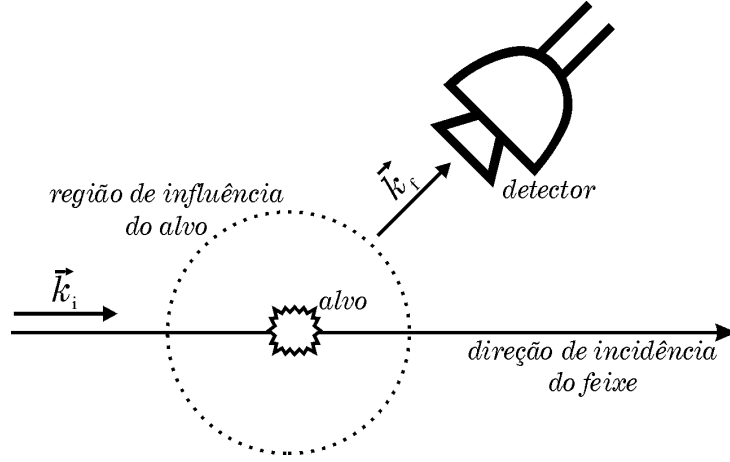


Figura 3.1: Representação esquemática do sistema estudado, onde é representada a colisão de uma partícula com vetor de onda incidente  $\vec{k}_i$  e sendo espalhada com momento final  $\vec{k}_f$  na direção do detector. É importante notar que o detector deve estar fora da região de influência do alvo.

o qual transforma  $f$  em um funcional da função de onda de espalhamento. Partindo da equação de Lippmann-Schwinger multiplicada pelo potencial de interação  $U$ :

$$U|\psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}\rangle = U|\phi_{\vec{k}_i}\rangle + UG_0^{(\pm)}U|\psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}\rangle, \quad (3.12)$$

e isolando o termo  $U|\phi_{\vec{k}_i}\rangle$  e substituindo na amplitude de espalhamento, obtém-se uma terceira representação para  $f$

$$f = -2\pi^2 \langle \psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | U - UG_0^{(+)}U | \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle. \quad (3.13)$$

Somando 3.10 e 3.11 e subtraindo 3.13, continua-se com a amplitude de espalhamento, a qual agora passa a ser vista como um funcional de  $|\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$  e  $\langle \psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|$ ,

$$[f] = -2\pi^2 [\langle \phi_{\vec{k}_f} | U | \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | U | \phi_{\vec{k}_i} \rangle - \langle \psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | U - UG_0^{(+)}U | \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle]. \quad (3.14)$$

Como na expressão acima em todos os termos a função de onda aparece multiplicada pelo potencial, o qual é de curto alcance, pois

$$\lim_{r \rightarrow \infty} r^2 U(r) = 0, \quad (3.15)$$

é necessário descrever a função de onda somente na região de ação do potencial.

Usando a expansão da função de onda em um conjunto de funções de base conhecida  $\{\chi_m\}$ ,

$$|\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = \sum_m a_m^{(+)}(\vec{k}_i) |\chi_m\rangle$$

$$\langle\psi_{\vec{k}_f}^{(-)}| = \sum_n a_n^{(-)*}(\vec{k}_f) \langle\chi_n|$$

onde os coeficientes da expansão são os parâmetros variacionais, os quais determinarão todos os elementos de matriz a serem calculados posteriormente. Impondo a condição de que o funcional  $[f]$  deve ser estacionário, tem-se a seguinte condição

$$\frac{\partial[f]}{\partial a_m^{(+)}(\vec{k}_i)} = \frac{\partial[f]}{\partial a_m^{(-)}(\vec{k}_f)} = 0. \quad (3.16)$$

Derivando o funcional da amplitude de espalhamento, determina-se os coeficientes  $a_m^{(+)}$  e  $a_n^{(-)}$ :

$$a_m^{(+)}(\vec{k}_i) = \sum_n (d^{-1})_{mn} b_n(\vec{k}_i), \quad (3.17)$$

$$a_n^{(-)*}(\vec{k}_f) = \sum_m (d^{-1})_{mn} b_m^\dagger(\vec{k}_f), \quad (3.18)$$

onde os elementos  $b_n$  e  $b_m^\dagger$  são escritos como

$$b_n(\vec{k}_i) = \langle\chi_n|U|\phi_{\vec{k}_i}\rangle, \quad (3.19)$$

$$b_m^\dagger(\vec{k}_f) = \langle\phi_{\vec{k}_f}|U|\chi_m\rangle. \quad (3.20)$$

Substituindo os coeficientes aqui determinados na equação 3.14, a amplitude de espalhamento obtida através do método variacional, também chamado método variacional de Schwinger, é

$$f = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle\phi_{\vec{k}_f}|V|\chi_m\rangle (d^{-1})_{mn} \langle\chi_n|V|\phi_{\vec{k}_i}\rangle, \quad (3.21)$$

onde o elemento de matriz  $d_{mn}$  é:

$$d_{mn} = \langle\chi_m|A^{(+)}|\chi_n\rangle, \quad (3.22)$$

com  $A^{(+)} = V - VG_0^{(+)}V$ .

Em 3.21 verifica-se que a base  $\{\chi_m\}$  aparece multiplicada pelo potencial,

o que leva ao fato de que esta precisa ser bem descrita apenas na região onde o potencial atua, sem a necessidade de satisfazer qualquer condição quando  $r \rightarrow \infty$ . Com o aumento da base  $\{\chi_m\}$  os custos computacionais crescem pois é necessário computar um número igual a  $m^2$  de elementos  $d_{mn}$  e posteriormente inverter uma matriz de ordem  $m \times m$ .

### 3.3 O Método de Schwinger Multicanal

#### 3.3.1 Descrição do Método

O método de Schwinger multicanal foi formulado para o estudo de espalhamento de elétrons de baixa energia, de 0 eV até por volta de 60 eV, por moléculas de geometria arbitrária [14, 15, 16]. Os efeitos de canais fechados são incluídos através da equação de Schrödinger projetada sobre o espaço de canais abertos, e não através da função de Green, o que exigiria a inclusão de estados do contínuo do alvo [53], por exemplo estados ionizados. Este procedimento será mostrado em seqüência. A expressão variacional final para a amplitude de espalhamento contém elementos de matriz do operador Hamiltoniano do sistema. Toda a informação sobre condições de contorno do problema está na função de Green, de forma que a função de onda de espalhamento não precisa satisfazer nenhuma condição de contorno. A função de onda de espalhamento pode ser expandida em uma base de funções  $L^2$ , ou seja, de quadrado integrável. Isso permite o uso de práticas já existentes em cálculos de estrutura eletrônica [11], como o uso de funções gaussianas-cartesianas como funções de base atômica, as quais combinadas linearmente via método de Hartree-Fock-Roothaan [10] formam os orbitais moleculares, os quais são usados como funções de base para a expansão da função de onda de espalhamento. Esta característica tem conseqüências práticas na aplicação do método para alvos moleculares de geometria arbitrária, uma vez que facilita o cálculo de integrais.

Partindo do operador hamiltoniano do sistema

$$H_{N+1} = (H_N + T) + V = H_0 + V, \quad (3.23)$$

onde  $H_N$  é o operador do alvo (neste caso, uma molécula com  $N$  elétrons),  $T$  é o operador energia cinética do elétron incidente e  $V = \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_i|} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{r}_A|}$  representa a energia de interação entre o elétron incidente e a molécula e  $H_0 = H_N + T_{N+1}$  é o operador hamiltoniano do sistema sem interação. A função de onda deverá satisfazer a equação de Schrödinger

$$\hat{H}\psi^{(+)} = (E - H_{N+1})\psi^{(+)} = (E - H_0 - V)\psi^{(+)} = 0, \quad (3.24)$$

onde  $E$  corresponde à energia do sistema de  $N + 1$  elétrons e

$$\hat{H} = E - H_{N+1}, \quad (3.25)$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + V, \quad (3.26)$$

pois  $\hat{H}_0 = E - H_0$ , implica

$$\hat{H}_0 = \hat{H} + V. \quad (3.27)$$

A equação de Lippmann-Schwinger associada ao operador  $\hat{H}$ , para um determinado canal, é escrita como

$$\psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} = S_{\vec{k}_i} + G_0^{(\pm)} V \psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}, \quad (3.28)$$

onde  $\psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}$  representa a função de onda de espalhamento dos  $(N+1)$  elétrons,  $G_0^{(\pm)}$  é a função de Green,  $S_{\vec{k}_i}$  é um autoestado do hamiltoniano  $H_0$  considerado, sendo o produto de  $\Phi_0$  (função de onda do estado fundamental do alvo) por uma onda plana  $e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_{N+1}}$  de forma que

$$S_{\vec{k}_i} = \Phi_0 e^{(i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_{N+1})}. \quad (3.29)$$

Desta forma tem-se:

$$H_0 S_{\vec{k}_i} = E S_{\vec{k}_i}, \quad (3.30)$$

e

$$H_N \Phi_0 = 0. \quad (3.31)$$

Multiplicando a equação 3.28 por  $V$  e reagrupando os termos, tem-se

$$A^{(\pm)} \psi_{\vec{k}_m}^{(\pm)} = V S_{\vec{k}_m}, \quad (3.32)$$



onde

$$A^{(\pm)} = V - VG^{(\pm)}V. \quad (3.33)$$

Pode-se escrever a amplitude de espalhamento da seguinte forma

$$f_{\vec{k}_f \vec{k}_i} = -\frac{1}{2\pi} \left[ \left\langle S_{\vec{k}_f} \left| V \right| \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle + \left\langle \psi_{\vec{k}_f}^{(-)} \left| V \right| S_{\vec{k}_i} \right\rangle - \left\langle \psi_{\vec{k}_f}^{(-)} \left| A^{(+)} \right| \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right\rangle \right]. \quad (3.34)$$

A estabilidade variacional de  $[f]$  com relação às pequenas variações de  $\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$  e  $\psi_{\vec{k}_f}^{(-)}$  implica que

$$A^{(+)\dagger} \psi_{\vec{k}_f}^{(-)} = V S_{\vec{k}_f}, \quad (3.35)$$

e

$$A^{(+)} \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = V S_{\vec{k}_i}. \quad (3.36)$$

Para que as equações 3.35 e 3.36 sejam equivalentes às equações 3.32 e 3.33 deve-se ter

$$A^{(+)\dagger} = A^{(-)}. \quad (3.37)$$

Portanto, quando esta condição sobre os operadores  $A^{(\pm)}$  é respeitada, tem-se que o funcional dado pela equação 3.34 define um método variacional para a amplitude de espalhamento. Porém, como apontado por Geltman [53], o princípio variacional de Schwinger requer que o lado direito da equação 3.28 seja anti-simétrico, uma vez que  $\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$  o é. Isso só é possível com a inclusão dos estados do contínuo do alvo na função de Green.

Formalmente a função de Green do problema é escrita como

$$G_0^{(\pm)} = \frac{1}{E - H_0 \pm i\varepsilon}. \quad (3.38)$$

Usando o fato de que  $H_0 = H_N + T_{N+1}$ , é possível escrever a função de Green no espaço dos autoestados dos operadores que formam  $H_0$ , uma vez que estes satisfazem as relações de completude<sup>1</sup>

$$\mathbf{1}_N = \sum_N |\Phi_N\rangle \langle \Phi_N|, \quad (3.40)$$

---

<sup>1</sup>O símbolo

$$\sum_N \quad (3.39)$$

significa que é feito um somatório sobre os estados discretos e uma integração sobre os estados contínuos.

e

$$\mathbf{1}_{\vec{k}} = \int d^3k |\vec{k}\rangle \langle \vec{k}| \quad (3.41)$$

respectivamente.

Portanto, a função de Green nesta base é

$$G^{(\pm)} = \sum_N' \int d^3k \frac{|\Phi_N \vec{k}\rangle \langle \Phi_N \vec{k}|}{E - E_N - \frac{k^2}{2} \pm i\varepsilon}, \quad (3.42)$$

onde a energia total  $E = E_N + \frac{k_N^2}{2}$  substituída na equação 3.42 deixa a função de Green na seguinte forma:

$$G^{(\pm)} = \sum_N' \int d^3k \frac{|\Phi_N \vec{k}\rangle \langle \Phi_N \vec{k}|}{\frac{k_N^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\varepsilon}. \quad (3.43)$$

Escrita desta forma a função de Green traz os estados do contínuo do alvo, de forma que eles representam a possibilidade da ocorrência de ionização do alvo. Desta forma seria necessário considerar que após a colisão existiriam dois ou mais elétrons (elétron incidente mais os elétrons ionizados) submetidos ao potencial de Coulomb de um íon. Este tipo de potencial é de longo alcance, dificultando o tratamento deste problema. Em regimes de baixa energia do elétron incidente, os efeitos de ionização podem ser desprezados em comparação com os outros canais acessíveis. Para isso a função de Green é projetada sobre o espaço de canais acessíveis. Canais acessíveis ou abertos são os estados do alvo acessíveis durante o processo de colisão. Estes estados são escolhidos de acordo com o problema a ser estudado. Neste trabalho foi feito um estudo de espalhamento elástico. Existe portanto um único canal aberto e o projetor  $P$  possui apenas um termo representado pelo estado fundamental da molécula.

$$P = \sum_{\ell}^{abertos} |\Phi_{\ell}(1, 2, \dots, N)\rangle \langle \Phi_{\ell}(1, 2, \dots, N)|. \quad (3.44)$$

A aplicação deste projetor na equação de Lippmann-Schwinger resulta em

$$P\psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = S_{\vec{k}_i} + G_P^{(+)}V\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}. \quad (3.45)$$

Multiplicando a equação por  $V$  e definindo 3.46

$$A^{(+)} = VP - VG_P^{(+)}V, \quad (3.46)$$

obtém-se

$$A^{(+)}\psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = VS_{\vec{k}_i}. \quad (3.47)$$

A função de Green projetada no espaço definido pelo operador de projeção  $P$  é escrita como

$$G_P^{(\pm)} = \sum_{\ell}^{abertos} \int d^3k \frac{|\Phi_{\ell}\vec{k}\rangle\langle\Phi_{\ell}\vec{k}|}{\frac{k_{\ell}^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\varepsilon}. \quad (3.48)$$

Desta forma, o problema envolve apenas os estados ligados do alvo, porém perde-se a indistinguibilidade entre os elétrons do alvo e o elétron incidente. Para recuperar a informação física contida nos estados eliminados, será utilizado o projetor sobre canais fechados. Este espaço envolve, não apenas os estados contínuos, mas todo o espaço complementar ao definido por  $P$ , incluindo excitações virtuais do alvo, que descrevem efeitos de polarização, e é dado por

$$1 - aP, \quad (3.49)$$

onde  $a$  é um parâmetro a ser definido posteriormente.

Matematicamente é possível decompor a função de onda na soma da função de onda projetada sobre o espaço de canais abertos mais a função de onda projetada sobre os canais fechados, tal que

$$\psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = aP\psi_{\vec{k}_i}^{(+)} + (1 - aP)\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}, \quad (3.50)$$

esta deve satisfazer a equação de Schrödinger

$$\hat{H}\psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = \hat{H} \left[ aP\psi_{\vec{k}_i}^{(+)} + (1 - aP)\psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right] = 0, \quad (3.51)$$

onde

$$\hat{H} = E - H. \quad (3.52)$$

Utilizando a equação 3.45 para  $P\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$ , obtém-se:

$$\hat{H} \left[ a \left( S_{\vec{k}_m} + G_P^{(+)} V \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right) + (1 - aP) \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \right] = 0. \quad (3.53)$$

Como  $[H_0, P] = 0$ , é possível manipular a equação 3.53 e, após algumas passagens obter a equação multicanal

$$A^{(+)}\psi_{\vec{k}_m}^{(+)} = VS_{\vec{k}_m}, \quad (3.54)$$

onde

$$A^{(+)} = \frac{1}{2} (PV + VP) - VG_P^{(+)}V + \frac{1}{a} \left[ \hat{H} - \frac{a}{2} (\hat{H}P + P\hat{H}) \right], \quad (3.55)$$

e da mesma forma é possível obter o operador

$$A^{(-)} = \frac{1}{2} (PV + VP) - VG_P^{(-)}V + \frac{1}{a} \left[ \hat{H} - \frac{a}{2} (\hat{H}P + P\hat{H}) \right]. \quad (3.56)$$

A condição de  $A^{(+)\dagger} = A^{(-)}$  é satisfeita para qualquer elemento de matriz  $A^{(+)}$  envolvendo apenas funções do espaço  $L^2$ , para qualquer valor do parâmetro  $a$ . Esta porém não se verifica quando o elemento de matriz em questão envolve duas funções do contínuo, tomando a forma

$$|\chi_{\vec{k}_i}\rangle = A|\psi_{\vec{k}_i}\rangle = A|\Phi_{\vec{k}_i}\rangle|\psi_{\vec{k}}\rangle, \quad (3.57)$$

onde  $A$  é o operador anti-simetrizador. Neste caso, o operador 3.58, não é hermitiano para todo e qualquer valor de  $a$ .

$$\frac{1}{a} \left[ \hat{H} - \frac{a}{2} (\hat{H}P + P\hat{H}) \right] \quad (3.58)$$

Para contornar este problema, é necessário impor a condição de que os elementos de matriz do operador 3.58 que envolvem funções da forma 3.57 sejam nulos. Isto obtém-se através de uma escolha apropriada do parâmetro  $a$ .

Partindo da seguinte definição da amplitude de espalhamento será obtido o valor do parâmetro  $a$  que satisfaz as exigências do problema

$$f_{\vec{k}_m \vec{k}_n} = -\frac{1}{2\pi} \langle S_{\vec{k}_m} | V | \chi_{\vec{k}_n} \rangle. \quad (3.59)$$

Se  $V = 0$ , não existindo interação, a solução é o produto da onda plana que representa o elétron incidente com o estado do alvo

$$S_{\vec{k}_m} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \Phi_{\vec{k}_m} \exp(i\vec{k}_m \cdot \vec{r}), \quad (3.60)$$

onde o fator de normalização do alvo  $\Phi_{\vec{k}_m}$ , está escrito explicitamente como  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ .

Considerando a interação, caso quando  $V \neq 0$ , a solução assintótica, vista como generalização multicanal da expressão 3.9, possui a forma

$$\chi_{\vec{k}_m} = \frac{1}{\sqrt{(N+1)}} \left[ \frac{1}{\sqrt{N!}} \Phi_{\vec{k}_m} \exp(i\vec{k}_m \cdot \vec{r}) + \sum_n f_{\vec{k}_m \rightarrow \vec{k}_n} \frac{1}{\sqrt{N!}} \Phi_{\vec{k}_m} \exp(i\vec{k}_n \cdot \vec{r}) \right], \quad (3.61)$$

onde o fator  $\frac{1}{\sqrt{(N+1)}}$  aparece pois  $\chi_{\vec{k}_m}$  é uma função anti-simétrica de  $N + 1$  partículas, e portanto, devendo ser normalizada.

A equação 3.61 deve se reduzir à equação 3.60 quando  $V = 0$ , portanto a amplitude de espalhamento de ser nula,  $f_{\vec{k}_m \rightarrow \vec{k}_n} = 0$ . Mas, quando  $V = 0$  existe um fator  $\frac{1}{\sqrt{(N+1)}}$  diferente entre as duas soluções. Portanto, para que as duas soluções sejam iguais quando  $V = 0$ , a função de onda  $\chi_{\vec{k}_m}$  deve ser normalizada da seguinte forma:

$$|\chi_{\vec{k}_m}|^2 = (N + 1)\delta(\vec{k} - \vec{k}'). \quad (3.62)$$

Outra possibilidade seria normalizar a função de onda da maneira usual

$$|\chi_{\vec{k}_m}|^2 = \delta(\vec{k} - \vec{k}'), \quad (3.63)$$

e utilizar a amplitude de espalhamento na forma

$$f_{\vec{k}_m \vec{k}_n} = -\frac{1}{2\pi\sqrt{N+1}} \langle S_{\vec{k}_m} | V | \chi_{\vec{k}_n} \rangle \quad (3.64)$$

sem alterar o resultado final do problema.

Seguindo o primeiro processo, o operador anti-simetrizador  $A$  é tal que

$$P|\chi_{\vec{k}_m}\rangle = PA|\psi_{\vec{k}_m}\rangle = |\psi_{\vec{k}_m}\rangle, \quad (3.65)$$

e

$$A^2 = (N + 1)A. \quad (3.66)$$

Desta forma, valendo-se das equações 3.65 e 3.66, os elementos de matriz do operador entre estados do contínuo do alvo, da forma 3.57, serão

$$\langle \chi_{\vec{k}_m} | \frac{1}{a} \left[ \hat{H} - \frac{a}{2} (\hat{H}P + P\hat{H}) \right] | \chi_{\vec{k}_m} \rangle = 0, \quad (3.67)$$

$$a = N + 1. \quad (3.68)$$

A equação multicanal é portanto

$$A^{(\pm)}\psi_{\vec{k}_m}^{(\pm)} = VS_{\vec{k}_m}, \quad (3.69)$$

onde o operador  $A^{(\pm)}$  é

$$A^{(\pm)} = \frac{1}{2} (PV + VP) - VG_P^{(\pm)}V + \frac{1}{N+1} \left[ \hat{H} - \frac{N+1}{2} (\hat{H}P + P\hat{H}) \right]. \quad (3.70)$$

Desta forma a condição  $A^{(+)\dagger} = A^{(-)}$  é sempre satisfeita, e portanto, é possível calcular a amplitude de espalhamento variacionalmente.

Partindo da equação 3.34, é feita a expansão das funções  $|\psi_{\vec{k}_m}^{(\pm)}\rangle$  em termos de uma base conhecida de funções de quadrado integrável. Neste caso são usados determinantes de Slater obtidos no cálculo de estrutura eletrônica para a molécula alvo em questão

$$|\psi_{\vec{k}_m}^{(\pm)}\rangle = \sum_n a_n(\vec{k}) |\chi_n\rangle. \quad (3.71)$$

A estabilidade variacional de  $f_{\vec{k}_f \vec{k}_i}$ , equação 3.34, com relação aos coeficientes  $a_n(\vec{k})$  leva à expressão final [54] para a amplitude de espalhamento

$$f_{\vec{k}_f \vec{k}_i} = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\vec{k}_i} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_f} \rangle, \quad (3.72)$$

onde

$$d_{mn} = \langle \chi_m | A^{(+)} | \chi_n \rangle, \quad (3.73)$$

e

$$A^{(+)} = \frac{1}{2} (PV + VP) - VG_P^{(+)}V + \frac{1}{N+1} \left[ \hat{H} - \frac{N+1}{2} (\hat{H}P + P\hat{H}) \right]. \quad (3.74)$$

Terminada a descrição do método, introduz-se as funções que são usadas como funções de base atômica, as quais são combinadas linearmente pelo método de Hartree-Fock-Roothaan formando o determinante de Slater que descreve o estado quântico da molécula. As funções possuem a seguinte forma

$$\lambda_{lmn}^{(\alpha)} = N_{lmn} (x - x_0)^l (y - y_0)^m (z - z_0)^n e^{-\alpha |\vec{r} - \vec{r}_0|^2}. \quad (3.75)$$

$N_{lmn}$  é um fator de normalização,  $(x_0, y_0, z_0)$  são as coordenadas do ponto onde a função está centrada,  $\alpha$  é o expoente da parte gaussiana. A soma dos expoentes  $l$ ,  $m$  e  $n$  da parte cartesiana dá nome as funções primitivas segundo a tabela 3.1.

As funções gaussianas-cartesianas apesar de não serem ortogonais entre si quando em diferentes centros, apresentam a vantagem de que os elementos de matriz que precisam ser calculados para construir a amplitude de espalhamento são calculados de forma analítica, exceto por aqueles que envolvem a função de Green que tem a forma

$$\langle \chi_m | VG_P^{(+)} V | \chi_n \rangle. \quad (3.76)$$

l+m+n	Nome
0	s
1	p
2	d

Tabela 3.1: Nomes dados às funções primitivas de acordo com a soma dos expoentes da parte cartesiana da equação 3.75.

Usando o fato de que a função de Green pode ser decomposta como a soma de um resíduo mais um valor principal [54], esta pode ser escrita da seguinte forma

$$G_P^{(+)} = G_P^R + G_P^P, \quad (3.77)$$

sendo a função de Green

$$G_P^{(+)} = \sum_{\ell}^{abertos} \int d^3k \frac{|\Phi_{\ell}\vec{k}\rangle\langle\Phi_{\ell}\vec{k}|}{\frac{k_{\ell}^2}{2} - \frac{k^2}{2} + i\varepsilon}, \quad (3.78)$$

onde o resíduo associado é

$$G_P^R = i\pi \sum_{\ell}^{abertos} \int d\Omega_k |\Phi_{\ell}\vec{k}\rangle\langle\Phi_{\ell}\vec{k}|, \quad (3.79)$$

e o valor principal é

$$G_P^P = \sum_{\ell}^{abertos} \mathcal{P} \int_0^{\infty} dk \frac{k^2}{\frac{k_{\ell}^2}{2} - \frac{k^2}{2}} \int d\Omega_k |\Phi_{\ell}\vec{k}\rangle\langle\Phi_{\ell}\vec{k}|, \quad (3.80)$$

onde na equação 3.80,  $\mathcal{P}$  representa o valor principal de Cauchy.

Segundo esta decomposição da função de Green, o elemento de matriz 3.76, pode ser decomposto da seguinte forma

$$\langle\chi_m|VG_P^{(+)}V|\chi_n\rangle = \langle\chi_m|VG_P^RV|\chi_n\rangle + \langle\chi_m|VG_P^PV|\chi_n\rangle, \quad (3.81)$$

sendo a parte correspondente ao termo de resíduo, também chamada de *on-shell*, dado por

$$\langle\chi_m|VG_P^RV|\chi_n\rangle = i\pi \sum_{\ell}^{abertos} k_{\ell} g_{mn}^{\ell}(k_{\ell}), \quad (3.82)$$

e a parte correspondente ao termo de valor principal, também chamada *off-shell*, dado por

$$\langle \chi_m | V G_P^P V | \chi_n \rangle = \sum_{\ell}^{abertos} \mathcal{P} \int_0^{\infty} dk \frac{k^2}{\frac{k_{\ell}^2}{2} - \frac{k^2}{2}} g_{mn}^{\ell}(k), \quad (3.83)$$

sendo o elemento  $g_{mn}^{\ell}(k)$  definido por

$$g_{mn}^{\ell}(k) = \int d\Omega_k \langle \chi_m | V | \Phi_{\ell} \vec{k} \rangle \langle \Phi_{\ell} \vec{k} | V | \chi_n \rangle. \quad (3.84)$$

As integrais em  $\vec{k}$  das equações 3.83 e 3.84 são calculadas numericamente via quadratura de Gauss-Legendre [55], equação 3.85, e as integrais em  $\vec{r}$  são resolvidas analiticamente.

$$\int_{x_1}^{x_2} f(x) dx = \sum_{i=1}^N \omega_i f(x_i). \quad (3.85)$$

As integrais de dois elétrons com ondas planas e funções gaussianas que aparecem na expressão 3.84 representam o principal custo computacional no método de Schwinger multicanal, as quais podem ser escritas como

$$\langle \alpha \beta | V | \gamma \vec{k} \rangle = \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \alpha(\vec{r}_1) \beta(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \gamma(\vec{r}_2) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_2}, \quad (3.86)$$

onde  $\alpha(\vec{r}_1)$ ,  $\beta(\vec{r}_1)$  e  $\gamma(\vec{r}_2)$  são funções gaussianas-cartesianas e  $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_2}$  é uma onda plana. As integrais desta forma precisam ser calculadas para todas as combinações possíveis de  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , e para várias direções e magnitudes de  $\vec{k}$ . Para uma base de  $N$  funções, é necessário computar um número proporcional a  $N^3 \times N_{\vec{k}}$  integrais, sendo  $N_{\vec{k}} = N_k \times N_{\theta} \times N_{\varphi}$  o número de ondas planas.

Aos fatos descritos acrescenta-se que os pseudopotenciais de norma conservada são suaves e produzem pseudofunções de onda suaves, o que faz com que seja necessário um conjunto pequeno de funções para descrever de forma adequada o alvo, reduzindo ainda mais os custos computacionais.



### 3.3.2 Aproximação Estático-Troca (*Static-Exchange-SE*)

A primeira descrição do problema de espalhamento é feita na aproximação estático-troca, a qual considera somente o efeito da interação coulombiana e o efeito de troca. A interação coulombiana contribui com o potencial estático originado pelas cargas de elétrons e prótons que formam a molécula. Os efeitos de troca ocorrem pois o sistema é um conjunto de  $N + 1$  férmions, os quais devem ser descritos por uma função de onda anti-simétrica. A função de onda de espalhamento na aproximação estático-troca será escrita como

$$|\chi_m\rangle = A_{N+1}|\Phi_0\rangle \otimes |\phi_m\rangle, \quad (3.87)$$

onde  $\Phi_0$  é a função de onda da molécula no estado fundamental,  $\phi_m$  é um orbital do espaço de configurações que representa o elétron do contínuo e  $A_{N+1}$  é o operador de anti-simetrização para os  $(N+1)$  elétrons, dado por

$$A_{N+1} = \frac{1}{\sqrt{(N+1)!}} \sum_{q=1}^{(N+1)!} \epsilon_q Q, \quad (3.88)$$

sendo  $\epsilon_q$  o sinal de permutação e  $Q$  é o operador de permutação. O produto anti-simetrizado definido pela equação 3.87 define o espaço de configurações.

### 3.3.3 Aproximação Estático-Troca mais Polarização (*Static-Exchange plus Polarization-SEP*)

Uma descrição mais realista do processo de espalhamento é feita na aproximação estático-troca mais polarização (SEP). Além das contribuições descritas na aproximação estático-troca, devem ser adicionadas contribuições dos efeitos de polarização, os quais deformam a nuvem eletrônica da molécula durante o processo de colisão. Estes efeitos de polarização são importantes principalmente quando a energia do elétron incidente é menor que 10 eV. Neste regime de baixas energias o tempo de colisão é maior, de

forma que a polarização da nuvem eletrônica da molécula devido ao elétron incidente é maior.

Na aproximação estático-troca a molécula fica congelada durante o processo de colisão, já na aproximação estático-troca mais polarização excitações virtuais passam a ser permitidas. Estas são excitações energeticamente inacessíveis, de tal forma que após o processo de colisão a molécula retorna a sua configuração inicial.

O espaço de configurações obtido na aproximação estático-troca descreve a molécula apenas em seu estado fundamental. Na aproximação com polarização, passam a ser incluídas no espaço de configurações as interações do elétron do contínuo com os estados excitados (somente excitações simples do tipo buraco-partícula) da molécula. Desta forma, o espaço de configurações é aumentado levando-se em conta também os estados excitados (virtuais) do alvo e sua interação com o elétron incidente.

Sua construção é

$$|\chi_{im}\rangle = A_{N+1}|\Phi_i\rangle \otimes |\phi_m\rangle, \quad (3.89)$$

onde  $A_{N+1}$  é o mesmo operador da equação 3.88, porém  $\Phi_i$  representa a função de onda da molécula com uma excitação simples virtual do  $i$ -ésimo elétron de um de seus orbitais ocupados para um dos orbitais virtuais. Esta formulação continua sendo elástica e mono canal. A princípio podem ser feitas todas as excitações buraco-partícula possíveis, porém isso levaria a um número muito grande de configurações, tornando o problema computacionalmente inviável. O que se faz então é realizar a excitação tirando elétrons dos orbitais ocupados e colocando-os nos orbitais desocupados. É estabelecido um critério de corte para os orbitais desocupados, o qual é baseado na energia dos mesmos e visa controlar o número de configurações obtidas. Pode-se também reduzir o número de orbitais ocupados de onde são tirados os elétrons, usa-se também um critério de energia como linha de corte. São consideradas as excitações que devem ser as mais importantes, as de elétrons que se encontram em orbitais ocupados rasos para orbitais vazios que não possuam energia muito elevada. Estes dois critérios de energia são ajustados de forma a se obter o número adequado de configurações, respeitando limites computacionais e a viabilidade da realização dos cálculos. Para os cálculos com efeitos de polarização são empregados os

orbitais virtuais modificados (*Modified Virtual Orbitals*-MVO) ou orbitais virtuais melhorados (*Improved Virtual Orbitals*-IVO's) descritos no capítulo 1. Para exemplificar, em um cálculo estático-troca, o espaço de configurações é geralmente formado por um número entre 100 e 200 configurações, para o cálculo com polarização se encontra ao redor de 20000 configurações ou mais.

### 3.4 Mudança do Referencial da Molécula para o Referencial do Laboratório

Todo o processo de espalhamento de um elétron com momento linear  $\hbar\vec{k}_i$  incidindo em uma molécula que se encontra em um estado inicial  $|\Phi_0\rangle$  e é espalhado com momento linear  $\hbar\vec{k}_f$  deixando a molécula em um estado final  $|\Phi_f\rangle$  foi descrito no referencial da molécula. Isto permite o uso da simetria da molécula para facilitar os cálculos. Desta forma a amplitude de espalhamento obtida está associada ao referencial do alvo, mas para que os resultados obtidos possam ser comparados com os obtidos experimentalmente, é preciso fazer a mudança de referencial da amplitude de espalhamento obtida no referencial da molécula,  $f^M$ , para a amplitude de espalhamento no referencial do laboratório,  $f^L$ , onde são obtidos os resultados experimentais.

As idéias principais usadas nesta mudança de referenciais estão associadas à expansão da amplitude de espalhamento em termos de ondas parciais e da utilização de matrizes de rotação de Wigner [52].

Escrevendo a amplitude de espalhamento da equação 3.72, a qual está no referencial da molécula, como

$$f^{smc}(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{m,n} \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle, \quad (3.90)$$

onde o índice  $i$  indica o estado inicial e  $f$  o estado final. Como  $S_{\vec{k}_i}$  e  $S_{\vec{k}_f}$  são o produto de ondas planas, com vetor de onda  $\vec{k}_i$  e  $\vec{k}_f$  respectivamente, e um estado do alvo, é possível

escrever a amplitude de espalhamento em termos dos vetores de onda,

$$f^{smc}(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = \langle \hat{k}_f | f(k_f, k_i) | \hat{k}_i \rangle. \quad (3.91)$$

No referencial do laboratório, o feixe incidente  $\vec{k}_i$  está ao longo do eixo  $z$ . O primeiro passo é rotacionar o referencial da molécula que se encontra no sistema de coordenadas  $(x, y, z)$  para o referencial do laboratório com um novo sistema de coordenadas  $(x', y', z')$ . Para isso, expande-se a amplitude de espalhamento em ondas parciais usando harmônicos esféricos,

$$f^{smc}(\vec{k}_f) = \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^{+l} f_{l,m}(k_f, \vec{k}_i) Y_l^m(\hat{k}_f), \quad (3.92)$$

com

$$Y_l^{m'}(\hat{k}_f) = \langle \hat{k}_f | lm \rangle \quad (3.93)$$

e

$$f_{l,m}(k_f, \vec{k}_i) = \langle l, m | f(k_f, k_i) | \hat{k}_i \rangle. \quad (3.94)$$

Os ângulos de Euler usados na rotação são  $\alpha = \varphi_i$ ,  $\beta = \theta_i$  e  $\gamma = 0$ , ver figura 3.2. A rotação é feita utilizando as matrizes de rotação de Wigner  $D_{m,m'}^{(l)}(\alpha, \beta, \gamma)$ , as quais rotacionam os harmônicos esféricos  $Y_l^m(\hat{k})$ , de forma que

$$Y_l^m(\hat{k}'_f) = \sum_{\mu} D_{\mu,m}^{(l)}(\alpha, \beta, \gamma) Y_l^{\mu}(\hat{k}_f). \quad (3.95)$$

Utilizando as matrizes de Wigner, a equação da amplitude de espalhamento no referencial do laboratório fica:

$$f^L(\vec{k}'_f, \vec{k}_i) = \sum_{l,m,\mu} f_{l,m}(k_f, \vec{k}_i) D_{m,\mu}^{(l)*}(\alpha, \beta, \gamma) Y_l^{\mu}(\hat{k}'_f). \quad (3.96)$$

A seção de choque no referencial do laboratório será:

$$\sigma(\theta', \phi', k_i, k_f) = \frac{k_f}{4\pi k_i} \int d\hat{k}_i |f^L(\vec{k}'_f, \vec{k}_i)|^2. \quad (3.97)$$

Como os cálculos aqui realizados são para espalhamento elástico, tem-se  $k_i = k_f$ . A integração em  $\vec{k}_i$  representa a média sobre todas as orientações da molécula, ou

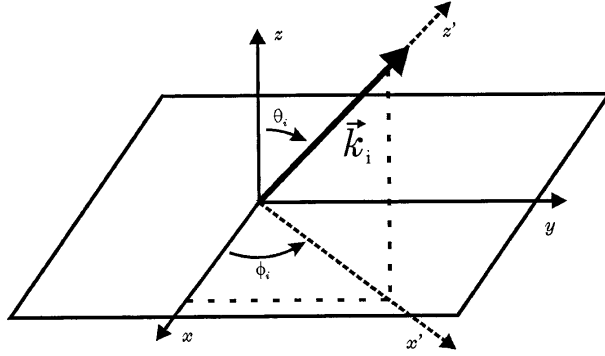


Figura 3.2: Rotações de Euler realizadas do referencial da molécula  $(x,y,z)$  para o referencial do laboratório  $(x',y',z')$ . O vetor  $\vec{k}_i$  mostra a direção de incidência do elétron do contínuo já rotacionado.

é equivalente a manter a molécula fixa e variar a direção do feixe de partículas incidentes. Fazendo isso se considera a incidência dos elétrons sobre todas as possíveis orientações espaciais da molécula.

### 3.5 Sobre Ressonâncias de Forma

Podem existir, na seção de choque integral, estruturas para as quais a seção de choque varia muito de magnitude em um intervalo não muito grande de energia, essas estruturas são chamadas de ressonâncias [9]. Elas podem ser ressonâncias de forma quando o processo é elástico, ou ressonâncias de Feshbach ou de caroço excitado quando o processo é inelástico. Em ambos os casos as ressonâncias estão relacionadas com a formação de um sistema metaestável da molécula mais o elétron incidente [9, 43]. Todas as ressonâncias encontradas nas moléculas estudadas neste trabalho são ressonâncias de forma.

As ressonâncias de forma ocorrem em baixas energias, e estão associadas à formação de um ânion metaestável da molécula em questão. Estas ressonâncias ocorrem

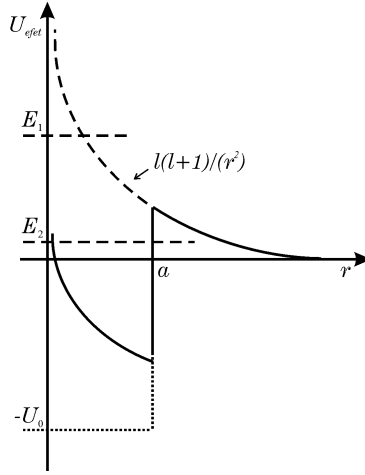


Figura 3.3: Representação esquemática do comportamento do potencial efetivo para o qual ocorre a formação de uma ressonância de forma. A linha tracejada corresponde à barreira de momento angular  $\frac{\ell(\ell+1)}{r^2}$  e, a linha contínua corresponde ao potencial efetivo,  $U_{efet}$ .

devido à combinação do potencial de interação  $V$  entre a molécula e o elétron incidente e a barreira de momento angular  $\frac{\ell(\ell+1)}{r^2}$ , os quais formam o potencial efetivo experimentado pelo elétron. Isso é facilmente visualizável para o caso do poço de potencial de extensão  $a$  e profundidade  $-U_0$  [2, 9]. Na figura 3.3 é mostrada barreira de momento angular, linha tracejada, e o potencial efetivo, linha contínua. A ressonância ocorre para uma energia  $E_2$ , a qual é positiva, porém menor que a energia necessária para que o elétron ultrapasse a barreira formada pela combinação do potencial com a barreira de momento angular. Como a barreira é finita, existe uma probabilidade não nula de que o elétron a ultrapasse via efeito túnel e forme assim um ânion temporário uma vez que fica aprisionado no poço formado pelo potencial efetivo. Para uma energia  $E_1$  maior que a barreira de momento angular a região entre  $0 < r < a$  é acessível ao elétron.

Para qualquer tipo de ressonância o tempo de colisão é maior do que o tempo de colisão em uma região fora da ressonância [43], de forma que existe uma relaxação da geometria do ânion formado, a qual não é descrita na aproximação de núcleos fixos. Desta forma não é esperado que seja obtido acordo com relação à largura em energia

da ressonância, é plenamente possível obter excelentes acordos com relação à posição em energia na qual a ressonância ocorre.

No caso de espalhamento de elétrons por moléculas, quando ocorre uma ressonância o elétron incidente passa a ocupar um orbital molecular que estava desocupado, formando assim um ânion temporário. Desta forma, é importante descrever de maneira precisa os orbitais desocupados, pois estes são de fundamental importância para os processos de ressonância. Neste trabalho, os orbitais desocupados são de dois tipos, os MVO's e os IVO's descritos anteriormente. Para as moléculas  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{C}_3$ , e  $\text{SF}_4$  foram usados MVO's e para a molécula  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  foram usados IVO's.

A largura em energia de uma ressonância está associada ao tempo de vida médio do ânion formado. A interpretação deste fenômeno segue a idéia da fórmula de Breit-Wigner [33] para a seção de choque de uma determinada onda parcial  $\ell$ :

$$\sigma_\ell = \frac{4\pi}{k^2} \frac{(2\ell + 1)(\Gamma^2/4)}{(E - E_r)^2 + \Gamma^2/4} \quad (3.98)$$

onde  $E$  é a energia da partícula incidente,  $k$  é o módulo do vetor de onda da partícula incidente,  $E_r$  é a energia onde esta centrada a ressonância,  $\ell$  é a onda parcial correspondente e a quantidade  $\Gamma$  é definida na equação 3.100.

Partindo do princípio de incerteza de Heisenberg

$$(\Delta E)(\Delta t) \approx \frac{h}{2\pi}. \quad (3.99)$$

Definindo a largura em energia ou largura de nível como  $\Delta E = \Gamma$  e o tempo médio de vida  $\Delta t = \tau$ , estas duas quantidades se relacionam segundo

$$\Gamma = \frac{h}{2\pi\tau} \quad (3.100)$$

ou, o tempo médio de vida pode ser escrito como:

$$\tau = \frac{h}{2\pi\Gamma}. \quad (3.101)$$

### 3.6 Born Closure

Com relação ao procedimento Born Closure, sua expressão é dada por

$$f_{\vec{k}_i \vec{k}_f} = f^{FBA}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) + \sum_{\ell=0}^{\ell_{smc}} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} \left[ a_{\ell m}^{SMCPP}(\vec{k}_i, k_f) - a_{\ell m}^{FBA}(\vec{k}_i, k_f) \right] Y_{\ell m}(\hat{k}_f), \quad (3.102)$$

onde

$$f^{FBA}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = 2i \frac{\vec{D} \cdot (\vec{k}_i - \vec{k}_f)}{|\vec{k}_i - \vec{k}_f|^2} \quad (3.103)$$

é a expressão para a amplitude de espalhamento do potencial do momento de dipolo na primeira aproximação de Born;  $a_{\ell m}^{SMCPP}$  e  $a_{\ell m}^{FBA}$  são, respectivamente, o coeficiente da expansão da amplitude de espalhamento em harmônicos esféricos obtida através do método de Schwinger multicanal com pseudopotenciais e, o coeficiente da expansão da equação amplitude de espalhamento obtida através da primeira aproximação de Born para o potencial de dipolo 3.103 em harmônicos esféricos  $Y_{\ell m}$ .  $\vec{D}$  é o momento de dipolo permanente do alvo;  $\hat{k}_i$  e  $\hat{k}_f$  são, respectivamente, a direção incidente e de espalhamento no referencial do laboratório. O parâmetro  $\ell_{smc}$  é o valor de  $\ell$  para o qual se deixa a contribuição SMC para a seção de choque, e a partir do qual entra a contribuição do dipolo na seção de choque.

Como o potencial de dipolo para duas cargas de módulo  $q$ , situadas em  $\vec{r}$  e  $\vec{r}'$ , e situadas a uma distância  $\vec{l}$ , equação 3.104, é de longo alcance, são necessários  $\ell$ 's grandes para descrevê-lo, com este procedimento permanecem os  $\ell$ 's baixos do SMC e os  $\ell$ 's maiores que  $\ell_{smc}$  são substituídos pelos  $\ell$ 's da primeira aproximação de Born para o potencial de dipolo. Desta forma  $\ell$ 's baixos que são bem descritos pelo SMC são mantidos e, após  $\ell_{smc}$  entram os  $\ell$ 's altos que trazem a informação referente à contribuição do dipolo para o espalhamento.

$$\varphi(\vec{r}) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}' - \vec{l}|} - \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] \quad (3.104)$$



### 3.7 Limpeza de Configurações

Para analisar estruturas espúrias na seção de choque é usado o procedimento de limpeza de configurações, o qual consiste em excluir determinadas configurações e suas contribuições para a seção de choque [63]. Em geral as configurações associadas a estruturas espúrias são aquelas que estão associadas aos orbitais de espalhamentos difusos. Os elementos de matriz do potencial dados por

$$V_{mn} = \langle \chi_m | V | \chi_n \rangle, \quad (3.105)$$

são muito pequenos para os orbitais que podem estar associados as estruturas espúrias. Isso ocorre pois os elementos 3.73 estão relacionados aos elementos de  $V$  através de 3.74. Como elementos muito pequenos podem levar a dependências lineares na matriz que será invertida, de forma que ela pode vir a ter um determinante muito pequeno para determinados valores de energia, o que pode levar a ocorrência de estruturas espúrias na seção de choque. Retirar as configurações associadas aos pequenos autovalores de  $V$  pode resolver este tipo de problema.

Para este procedimento define-se um operador  $\tilde{V}$ , o qual é dado pela equação 3.70 sem o termo  $VG V$

$$\tilde{V} = \frac{\hat{H}}{N+1} - \frac{(\hat{H}P - P\hat{H})}{2} + \frac{VP + PV}{2}, \quad (3.106)$$

como  $\tilde{V}$  possui dependência em energia através de  $\hat{H}$ , é fixada uma energia, fora da região onde se está trabalhando, de forma a ser um operador que independa da energia.

A diagonalização do operador  $\tilde{V}$  [63] leva a um conjunto de autovalores, os autovetores associadas aos menores autovalores são as possíveis responsáveis pelas estruturas espúrias. O espaço associado aos autovetores de  $\tilde{V}$  é usado como novo espaço de configurações, neste espaço, as configurações com autovalores pequenos são retiradas antes da inversão da matriz, eliminando os possíveis problemas associados às configurações retiradas.

# Capítulo 4

## Ácido Acético - $\text{CH}_3\text{COOH}$

### 4.1 Introdução

Neste capítulo são apresentadas seções de choque para o espalhamento elástico de elétrons por moléculas de ácido acético. Para estes cálculos foi empregado o método de Schwinger multicanal com pseudopotenciais nas aproximações estático-troca (SE) e estático-troca mais polarização (SEP) para o intervalo de energia de 0,1 até 10 eV. Foi encontrada uma ressonância de forma em torno de 1,7 eV, a qual corresponde à simetria  $A''$  do grupo  $C_s$ . Estudos experimentais anteriores relatam à existência desta ressonância ao redor de 1,5 eV, e associam esta ressonância ao início do processo de dissociação pelo elétron aprisionado, formando  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  e H como produtos. Também foram realizados cálculos de estrutura eletrônica para os ácidos acético, fórmico e trifluoracético, no intuito de auxiliar a interpretação da ressonância de forma, a qual existe para estas três moléculas que são semelhantes no processo dissociativo. Este processo em biomoléculas é muitas vezes responsável por quebras simples nas fitas e duplas em cadeias de DNA como mostrado em trabalhos recentes [6, 7]. É feito um estudo comparativo com os resultados já existentes para o ácido fórmico e, foram também realizados cálculos de espalhamento

de elétrons por moléculas de ácido trifluoracético.

O ácido acético, composto orgânico de fórmula  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , também conhecido como ácido etanóico, ou quando livre de água, ácido acético glacial é o segundo mais simples dos ácidos carboxílicos, sendo o mais simples o ácido fórmico,  $\text{HCOOH}$ . A estrutura geométrica da molécula é mostrada na figura 4.1 à esquerda, sendo esta pertencente ao grupo pontual  $C_s$ , que possui um plano de reflexão do tipo  $\sigma_h$  como mostrado na figura 4.1 ao centro, no qual são realizados os cálculos. As coordenadas de todos os átomos são mostradas na tabela 4.1. Como a geometria experimental desta molécula não estava disponível, a geometria foi otimizada usando o programa GAMESS [40] tendo como função de base TZV++ g(p,2d)<sup>1</sup>.

Dada a eletro negatividade dos átomos de oxigênio, a molécula possui uma distribuição não homogênea de carga, o que leva a existência de um momento de dipolo permanente, o potencial eletrostático correspondente é mostrado na figura 4.1 à direita.

Átomo	$x$ (Å)	$y$ (Å)	$z$ (Å)
C	0,0000000000	-0,0945539900	1,4547308812
C	0,0000000000	0,0875299378	-0,0453560196
O	0,0000000000	1,0577150318	-0,7669486809
H	0,0000000000	-1,1163672803	-1,8130425454
H	-0,8776101071	-0,4320801015	1,8213131527
H	0,8776101071	-0,4320801015	1,8213131527
O	0,0000000000	-1,1852412246	-0,5276875055
H	0,0000000000	-1,1064954135	-1,4922747459

Tabela 4.1: Coordenadas cartesianas ( $x,y,z$ ) de todos os átomos da molécula dadas em angstrom, tendo como origem do sistema o centro de massa da molécula. Esta geometria foi otimizada através da minimização da energia eletrônica usando o programa GAMESS com a base TZV++ g(p,2d).

---

<sup>1</sup> *Triple Zeta Valence* com funções difusas do tipo  $s$  (+) e  $sp$  (+), uma função gaussiana extra do tipo  $p$  (p) e duas do tipo  $d$  (2d).

## 4.2 Procedimentos Computacionais

O conjunto de funções de base atômica utilizada nos cálculos aqui apresentados são mostrados nas tabelas 4.2, 4.3 e 4.4. Estas funções foram geradas segundo o processo descrito em [37] e as funções usadas para os átomos de hidrogênio (H) foram geradas por Dunning [44].

Para os cálculos com efeitos de polarização foram usados MVO's, os quais foram gerados para o campo de um cátion de carga +4 como orbitais de partícula e de espalhamento. Para a seleção dos MVO's foi utilizado a energia dos MVO's como critério, tendo sido levado em conta todos os MVO's com energia menor que -6 Hartree. São consideradas excitações que são singletos e tripletos, o que leva a 10147 configurações para a simetria  $A'$  e 9217 configurações para a simetria  $A''$ , totalizando 19364 configurações.

Como a molécula de ácido acético possui momento de dipolo elétrico per-

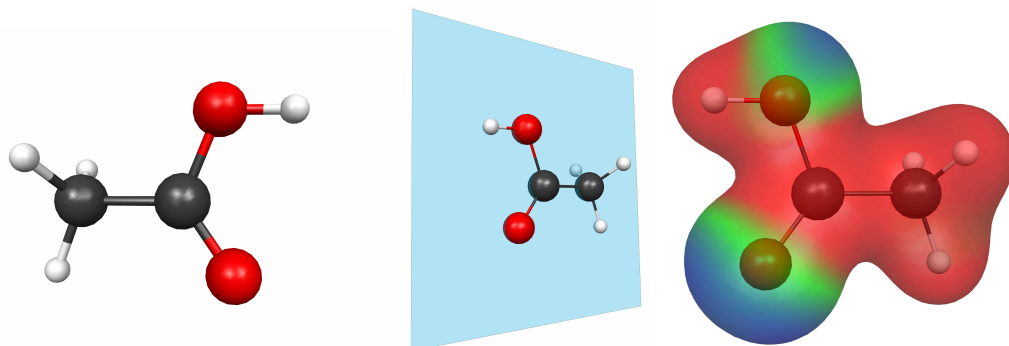


Figura 4.1: Esquerda: estrutura geométrica da molécula de ácido acético, cuja fórmula é  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , sendo os átomos brancos hidrogênio, pretos carbono e vermelhos oxigênio. Centro: a molécula de ácido acético pertence ao grupo de ponto  $C_s$ , possuindo um plano de reflexão. Direita: potencial eletrostático molecular, sendo vermelho o potencial associado a uma densidade de carga positiva, azul densidade de carga negativa e verde representa uma região neutra. A este potencial corresponde uma distribuição não homogênea de cargas que leva a existência de um momento de dipolo elétrico permanente, seu valor experimental é 1,70 Debye, enquanto o valor calculado é 1,99 Debye.

manente, foi utilizado o *Born closure* para incluir os efeitos do potencial de longo alcance do dipolo. Este procedimento foi realizado apenas para as seções de choque diferenciais.

átomo	tipo	expoente	coeficiente
C	<i>s</i>	12,49628	1,0
C	<i>s</i>	2,470286	1,0
C	<i>s</i>	0,614028	1,0
C	<i>s</i>	0,184028	1,0
C	<i>s</i>	0,039982	1,0
C	<i>p</i>	5,228869	1,0
C	<i>p</i>	1,592058	1,0
C	<i>p</i>	0,568612	1,0
C	<i>p</i>	0,210326	1,0
C	<i>p</i>	0,072250	1,0
O	<i>s</i>	16,05878	1,0
O	<i>s</i>	5,920242	1,0
O	<i>s</i>	1,034907	1,0
O	<i>s</i>	0,316843	1,0
O	<i>s</i>	0,065203	1,0
O	<i>p</i>	10,14127	1,0
O	<i>p</i>	2,783023	1,0
O	<i>p</i>	0,841010	1,0
O	<i>p</i>	0,232940	1,0
O	<i>p</i>	0,052211	1,0

Tabela 4.2: Conjunto de funções de base atômica do tipo *s* e *p* para os átomos pesados, oxigênio (O) e carbono (C), usado nos cálculos aqui apresentados.

átomo	tipo	expoente	coeficiente
C	$d$	1,794795	1,0
C	$d$	0,420257	1,0
C	$d$	0,101114	1,0
O	$d$	1,698204	1,0
O	$d$	0,455259	1,0
O	$d$	0,146894	1,0

Tabela 4.3: Conjunto de funções de base atômica do tipo  $d$  para os átomos pesados, oxigênio (O) e carbono, usado nos cálculos aqui apresentados.

### 4.3 Resultados e Discussão

Na figura 4.2 é mostrada a seção de choque integral elástica nas SE e SEP. Existem três estruturas em ambas as seções de choque, as quais podem ser associadas às representações irredutíveis do grupo pontual  $C_s$  através da decomposição por simetrias mostrada na figura 4.3. Duas estruturas advêm da simetria  $A'$  e uma estrutura da simetria  $A''$ .

No intuito de investigar a origem das estruturas na seção de choque da

átomo	tipo	expoente	coeficiente
H	$s$	13,3615	0,130844
H	$s$	2,0133	0,921539
H	$s$	0,4538	1,0
H	$s$	0,1233	1,0
H	$p$	0,7500	1,0

Tabela 4.4: Conjunto de funções de base atômica para o átomo de hidrogênio (H) usado nos cálculos aqui apresentados. Este foi gerado por Dunning [44].

simetria  $A'$ , foi realizada uma análise para saber quais ondas parciais contribuem para estas estruturas e assim foi obtido que a primeira estrutura ao redor de 4,0 eV na aproximação estático-troca e ao redor de 2,5 eV na aproximação estático-troca mais polarização advém da onda  $\ell = 5$ , e a estrutura em maior energia, ao redor de 8,5 eV na aproximação estático-troca e 6.5 eV na aproximação estático troca mais polarização provém da onda  $\ell = 4$ . Desta forma conclui-se que estas estruturas são espúrias, uma vez que ondas parciais com  $\ell$  alto apresentam uma barreira de momento angular grande, a qual diminui a probabilidade da formação de ressonâncias e outras estruturas. Como ambas as estruturas espúrias são oriundas de  $\ell$ 's altos, isso implica que estes não são descritos adequadamente. Uma forma de melhorar a descrição de  $\ell$ 's altos seria aumentar o conjunto de funções de base atômica utilizado nos cálculos.

Na figura 4.4 são mostradas as seções de choque diferenciais para as energias de 3, 5, 7 e 10 eV nas aproximações estático-troca e estático-troca mais polarização. Para fins de comparação são mostradas as seções de choque sem o *Born closure*. Os efeitos de polarização são importantes em 3, 5 e 7 eV, já para 10 eV as seções de choque nas aproximações SE e SEP tornam-se muito próximas. O efeito do caráter de longo alcance do potencial de dipolo altera o comportamento da seção de choque diferencial para ângulos de espalhamento menores que  $40^\circ$ , como esperado. Para as energias de 5 e 10 eV, as seções de choque são comparadas com os resultados experimentais para o ácido fórmico [45]. Foram usados os seguintes valores de  $\ell$  para cada energia: 3 eV SE com  $\ell_{smc}=3$ , SEP  $\ell_{smc}=3$ ; 5 eV SE com  $\ell_{smc} = 4$ , SEP com  $\ell_{smc}=4$ ; para 7 eV e 10 eV foi usado  $\ell_{smc} = 5$  nas aproximações SE e SEP.

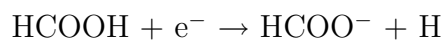
Na figura 4.3 também é apresentada a seção de choque integral elástica para a simetria  $A''$ , nas aproximações SE e SEP, esta simetria apresenta uma ressonância que se move de 4,5 eV na aproximação SE, para 1,7 eV, na aproximação SEP. A posição da ressonância na aproximação SEP concorda bem com o resultado experimental de 1,5 eV. Além desta estrutura em 1,5 eV, Sailer *et al.* [21] indicam outra ressonância localizada em 0,75 eV, sendo esta responsável pela formação de  $\text{CH}_2\text{O}_2^-$ . Eles associam esta ressonância ao mais baixo orbital molecular LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), e aquela

em 1,5 eV ao LUMO+1, porém de acordo com os cálculos aqui apresentados não há sinal de outra ressonância na simetria  $A''$ . Prabhudesai *et al.* [22] também não observaram a ressonância em 0.75 eV em medidas experimentais mais recentes.

No intuito de elucidar esta questão, foram realizados cálculos de estrutura eletrônica com base mínima usando o GAMESS. Seguindo Sailer *et al.*, a geometria da molécula foi otimizada usando teoria de perturbação de segunda ordem, MP2, com a base 6-31g(1d) e depois foi calculada a energia na aproximação de Hartree-Fock usando a base DZV. Este resultado mostra que o LUMO pertence à simetria  $A''$  e que o LUMO+1 pertence à simetria  $A'$ . De acordo com estes resultados o LUMO é responsável pela formação de  $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}$ , a ressonância em 1,5 eV, e não da formação do  $\text{CH}_2\text{O}_2^-$  como mostrado por Sailer *et al.* [21]. Também foram realizados cálculos de espalhamento de elétrons para a molécula de ácido trifluoracético,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ , porém somente para a simetria  $A''$ . Estes são comparados com os resultados obtidos para o ácido acético e com os existentes na literatura para o ácido fórmico, ver figura 4.5, onde são mostrados apenas os resultados para a simetria  $A''$ . Os cálculos para o ácido trifluoracético foram realizados somente para a simetria  $A''$  para fins de comparação. As três moléculas apresentam ressonâncias de forma como mostrado na figura 4.5. Na figura 4.6, são comparados os LUMO's para as moléculas de ácido acético, ácido fórmico e ácido trifluoracético. Estes três são semelhantes na região do grupo  $\text{COOH}$ , fato que indica que o processo de dissociação por DEA é uma característica de ácidos carboxílicos. As energias do LUMO's para as três moléculas em questão, junto com a simetria de cada orbital, são mostradas na tabela 4.5.

O processo de dissociação pelo elétron capturado foi elucidado para o caso do ácido fórmico por Rescigno *et al.* [23]. Primeiramente o elétron é capturado através de uma ressonância de forma que ocorre na ligação  $\text{C}=\text{O}$ , então as ligações  $\text{C}=\text{O}$  e  $\text{C}-\text{O}$  começam a oscilar ao redor da posição de equilíbrio, ocorre então uma rotação, fora do plano de simetria da molécula, do grupo  $\text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{O}$ , e então o átomo de hidrogênio que estava ligado ao oxigênio se dissocia e o elétron capturado permanece no grupo  $\text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{O}$ . Isto pode ser sintetizado como





desta forma, os resultados obtidos para o ácido acético e ácido trifluoracético indicam que estas moléculas devem seguir um processo de dissociação pelo elétron capturado semelhante ao ácido fórmico.

	CH <sub>3</sub> COOH	HCOOH	CF <sub>3</sub> COOH
LUMO ( <i>A''</i> )	0,1524	0,1335	0,0801
LUMO+1 ( <i>A'</i> )	0,2083	0,2030	0,1686

Tabela 4.5: Energias associadas ao LUMO e LUMO+1 (em hartree) para o ácido acético, ácido fórmico e ácido trifluoracético.

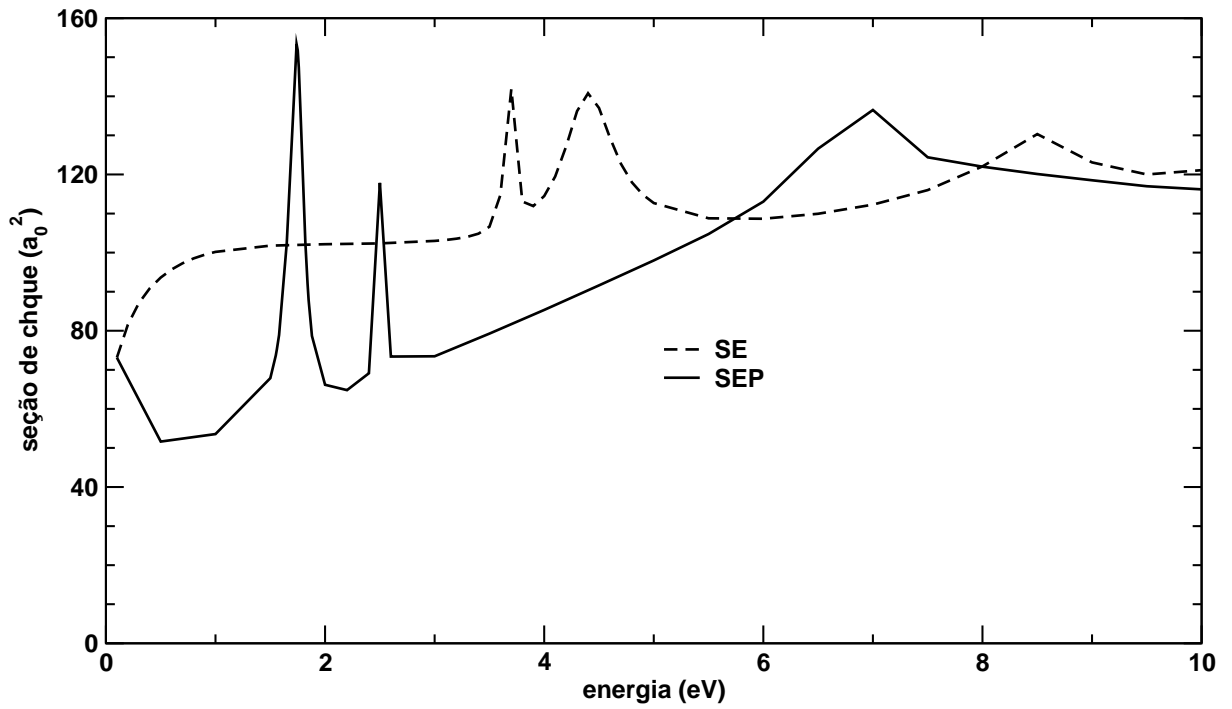


Figura 4.2: Seção de choque integral elástica nas aproximações SE linha tracejada e SEP linha contínua. Na aproximação SE temos em cerca de 3,5 eV uma estrutura espúria, em cerca de 4,5 eV está a ressonância de forma, em cerca de 8,5 eV existe outra estrutura espúria. Na aproximação SEP temos em cerca de 1,7 eV a ressonância de forma, em cerca de 2,5 eV uma estrutura espúria e, em cerca de 7 eV outra estrutura espúria.

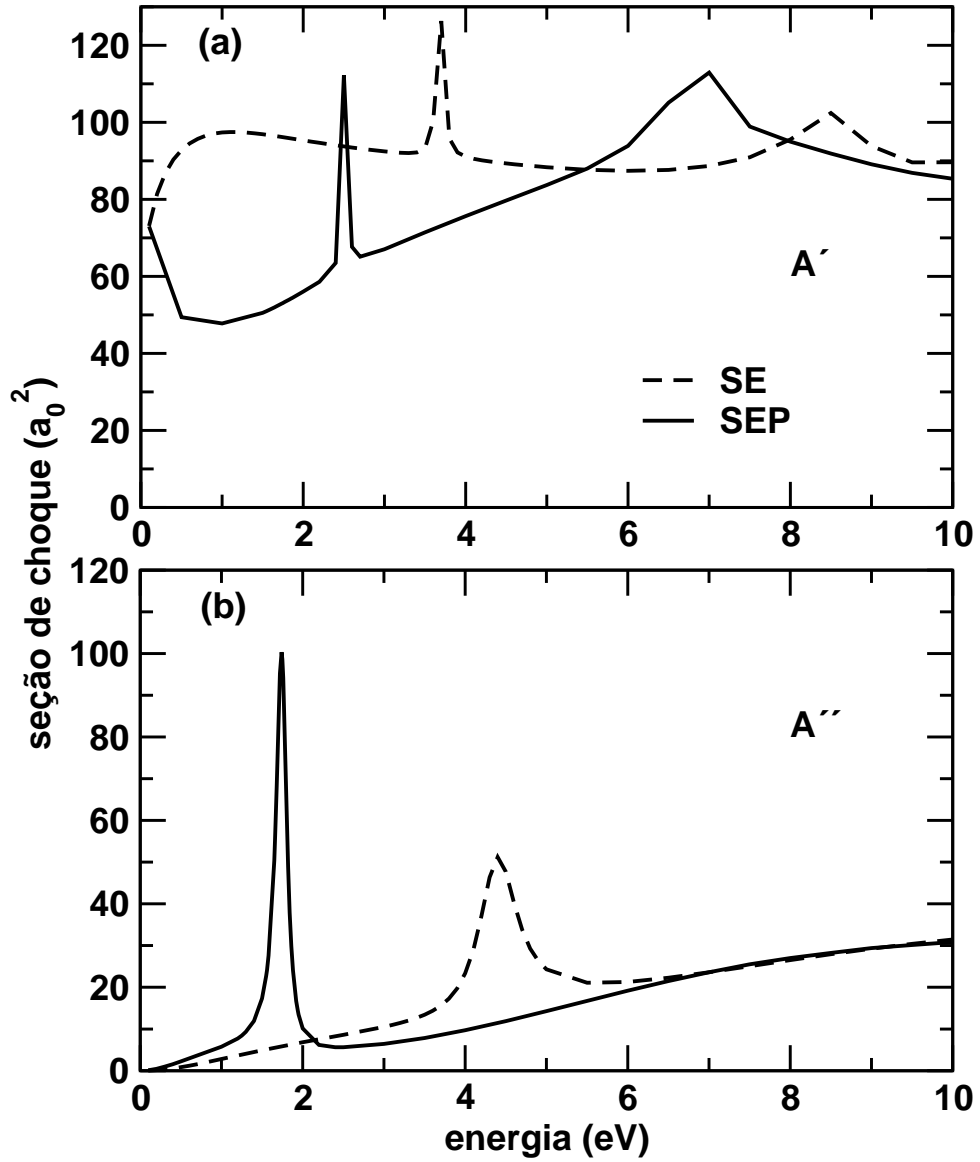


Figura 4.3: Decomposição por simetrias da seção de choque integral elástica nas aproximações SE linha tracejada e SEP linha contínua. (a): simetria  $A'$  da qual advêm as duas estruturas espúrias. (b): simetria  $A''$ , a ressonância advinda desta simetria desloca-se de 4,5 eV na aproximação SE para cerca de 1,7 eV na aproximação SEP.

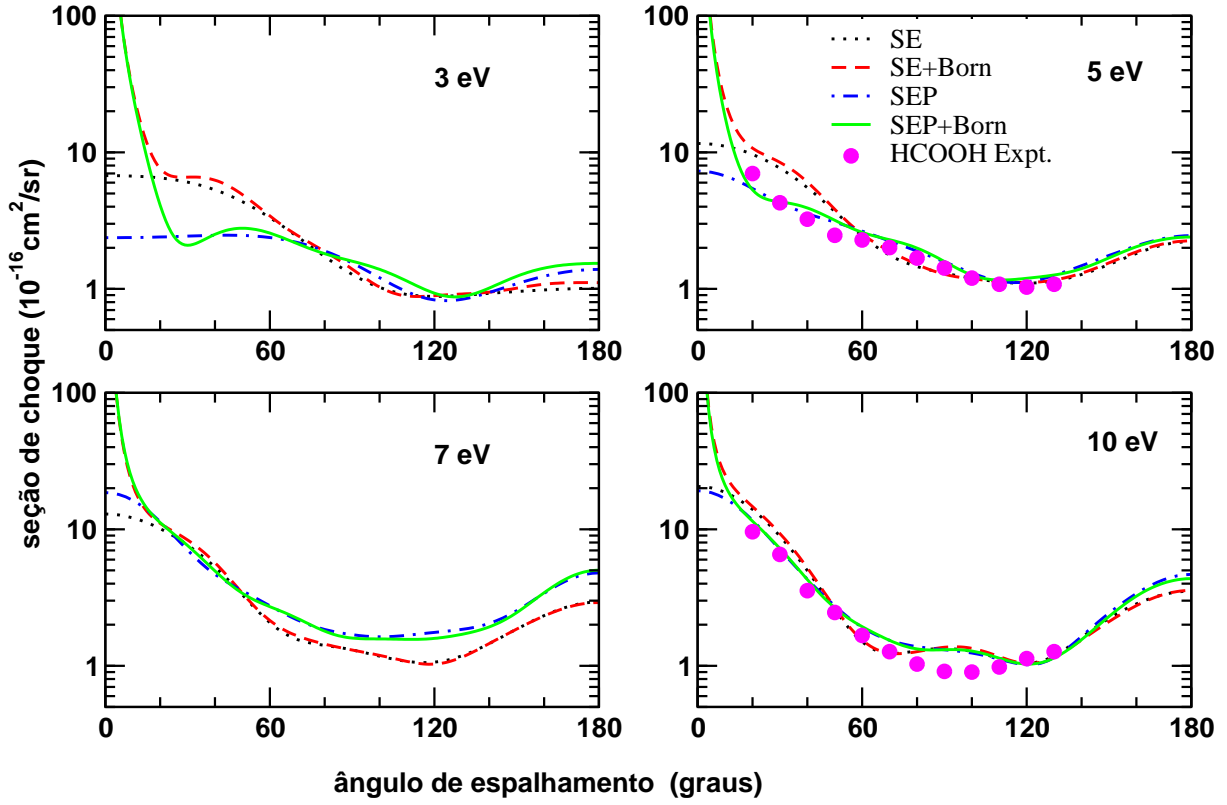


Figura 4.4: Seções de choque diferenciais para a molécula de ácido acético para as energias do elétron incidente de 3, 5, 7 e 10 eV. Linha pontuada em preto: aproximação SE sem *Born closure*; linha tracejada em vermelho aproximação SE com *Born closure*; linha pontuada e tracejada em azul aproximação SEP sem *Born closure*; linha cheia em verde aproximação SEP com *Born closure*; círculos em magenta são resultados experimentais para HCOOH de [45]. Para as energias de 5 e 10 eV existe acordo qualitativo e quantitativo, dentro da barra de erro, entre os resultados aqui calculados para a molécula  $\text{CH}_3\text{COOH}$  e os resultados experimentais para a molécula HCOOH.

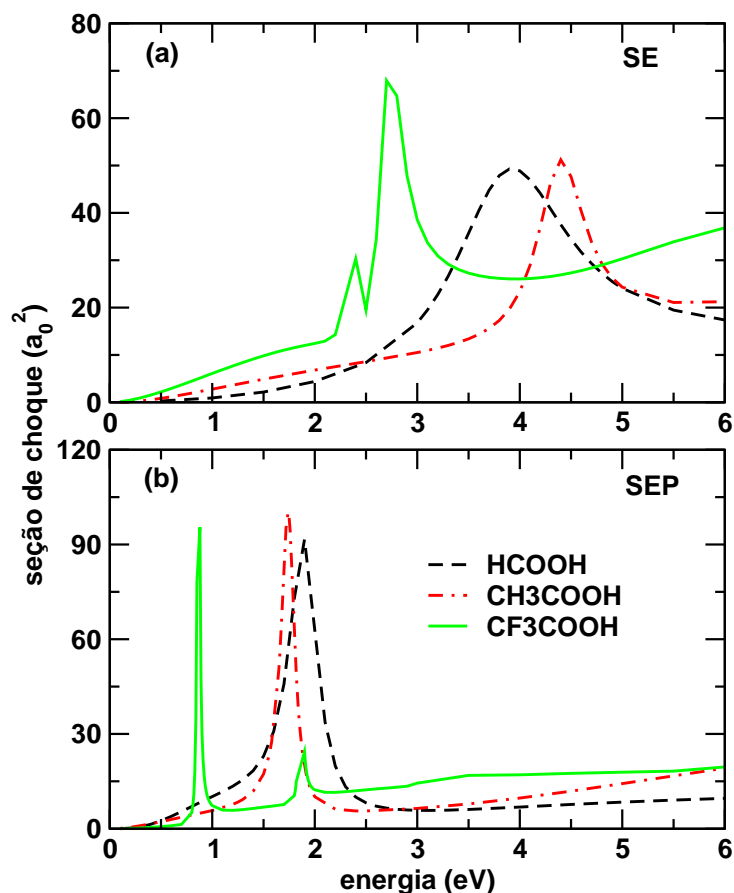


Figura 4.5: (a): seção de choque integral elástica na aproximação SE da simetria  $A''$  para as moléculas de ácido fórmico, ácido acético e ácido trifluoracético. (b): seção de choque integral elástica na aproximação SEP da simetria  $A''$  para as moléculas de ácido fórmico, ácido acético. Em ambas as figuras tem-se: linha tracejada em preto ácido fórmico ( $\text{HCOOH}$ ), linha tracejada-pontuada em vermelho ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) e linha verde contínua ácido trifluoracético ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ). O resultado para o ácido fórmico foi calculado por Bettega [57]. As ressonâncias de forma são comuns às três moléculas, e se localizam em energias próximas, estas ressonâncias são responsáveis pelo início do processo de dissociação pelo elétron aprisionado, que resulta na formação de produtos da forma  $\text{M}^- + \text{H}$ , com  $\text{M} = \text{HCOO}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}$ ,  $\text{CF}_3\text{COO}$ . Existe uma estrutura espúria nos cálculos para o  $\text{CF}_3\text{COOH}$ , a qual aparece ao redor de 2,4 eV na aproximação SE e ao redor de 1,8 eV na aproximação SEP.

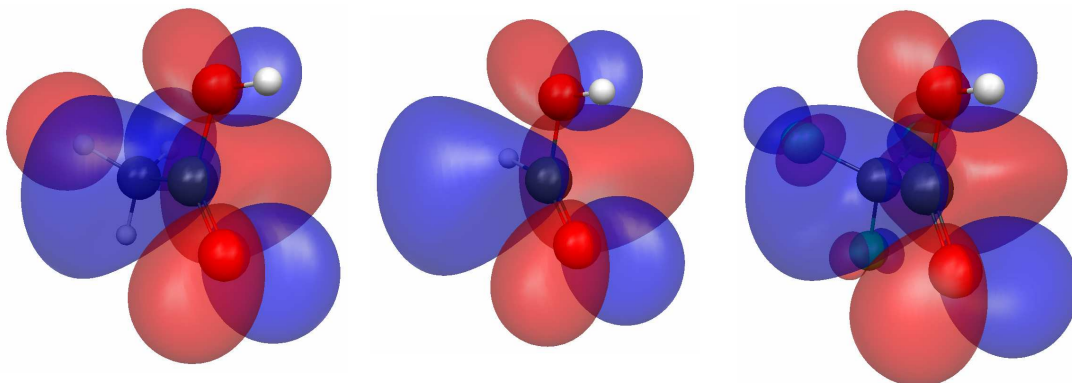


Figura 4.6: LUMO do ácido acético, ácido fórmico e ácido trifluoracético, todos pertencentes à simetria  $A''$ , calculados em  $r=0,02$  u.a. Assim associa-se que o processo dissociativo para estas três moléculas, o qual é idêntico, é iniciado pela ressonância de forma, associada a estes orbitais. As energias dos LUMO's e LUMO's +1 são mostradas na tabela 4.5.

## 4.4 Conclusões

Foram calculadas as seções de choque para o espalhamento de elétrons de baixa energia por moléculas de ácido acético. Estes resultados indicam a existência de uma ressonância de forma na simetria  $A''$  em torno de 1,7 eV, a qual está associada ao início do processo de dissociação pelo elétron aprisionado formando  $\text{CH}_3\text{COOH}^- + \text{H}$ , verificada experimentalmente [21]. Os resultados aqui apresentados não indicam a existência de uma ressonância da simetria  $A'$ . Cálculos de estrutura eletrônica para o ácido fórmico, ácido acético e ácido trifluoracético sugerem que as ressonâncias de forma dão início aos processos de DEA e que esta pode ser uma propriedade geral dos ácidos carboxílicos. Pretende-se continuar este trabalho realizando cálculos de espalhamento de pósitrons por moléculas de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , espalhamento de elétrons pelo dímero de  $\text{HCOOH}$  e dímero de  $\text{HCOOH}$  com água. Estes resultados foram publicados na *Physical Review A* **79** 022706 (2009).

# Capítulo 5

## Óxido de Etileno - C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O

### 5.1 Introdução

Neste capítulo são apresentadas seções de choque para o espalhamento elástico de elétrons por moléculas de óxido de etileno, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O. Para estes cálculos foi empregado o método de Schwinger multicanal com pseudopotenciais nas aproximações SE e SEP para o intervalo de energia de 0,7 até 20 eV. Foi encontrada uma ressonância de forma em torno de 4,5 eV, a qual foi caracterizada como proveniente da simetria B<sub>2</sub>. Os resultados aqui obtidos para a seção de choque integral elástica são comparados com a seção de choque total (*Total Cross Section*-TCS) medida por Szmytkowski *et al.* [3], existindo acordo qualitativo entre ambos. Allan *et al.* [24] apontam a existência desta ressonância ao redor de 4,8 eV. Ambos também indicam a existência de outra ressonância ao redor de 2,7 eV (Allan *et al.*) e, 3,0 eV (Szmytkowski *et al.*). Foi usado o *Born closure* para incluir os efeitos do momento de dipolo elétrico permanente da molécula nos cálculos de espalhamento.

O óxido de etileno é um composto químico amplamente usado na produção industrial do etileno glicol, o qual é largamente usado como líquido de troca de calor

em sistemas de refrigeração [50]. Também é utilizado como fumegante e esterilizante de alimentos e dispositivos médicos uma vez que mata bactérias e fungos através da simples exposição. Descartar os resíduos de óxido de etileno é um problema complexo, pois este composto apresenta indícios de ser mutagênico e cancerígeno. Com a intenção de resolver este problema, vários processos eletro assistidos tem sido pesquisados com o propósito de desenvolver reatores de plasma para decompor o óxido de etileno em produtos menos perigosos e danosos ao meio ambiente e aos seres vivos [3]. Estes processos são realizados em reatores de plasma, e portanto é importante para a modelagem deste sistema o conhecimento de seções de choque para o espalhamento de elétrons por moléculas de  $C_2H_4O$ .

A estrutura geométrica desta molécula é mostrada na figura 5.1 à esquerda. A molécula possui dois planos de reflexão e um eixo  $C_2$ , sendo do grupo pontual  $C_{2v}$ , figura 5.1 ao centro. As coordenadas cartesianas de todos os átomos da molécula e do centro de massa onde foram colocadas funções extras são mostradas na tabela 5.1. Esta geometria foi otimizada usando o programa GAMESS com teoria de perturbação de segunda ordem MP2<sup>1</sup> com a base TZV ++ g(p,3d)<sup>2</sup>. Como o átomo de oxigênio é mais eletronegativo que os átomos de carbono, existe um momento de dipolo permanente no óxido de etileno, a este corresponde um potencial eletrostático não uniforme mostrado na figura 5.1 à direita. O valor experimental deste dipolo permanente é de 1,89 Debye, o valor aqui calculado é de 2,22 Debye. Para incluir os efeitos do dipolo elétrico permanente da molécula nos cálculos de espalhamento foi usado o *Born closure*.

---

<sup>1</sup>Teoria de Perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem.

<sup>2</sup>*Triple Zeta Valence* com funções difusas do tipo *s* (+) e *sp* (+), uma função gaussiana extra do tipo *p* (p) e três do tipo *d* (3d).



## 5.2 Procedimentos Computacionais

O conjunto de funções de base atômica utilizados nos cálculos aqui apresentados são mostrados nas tabelas 5.2, 5.3, 5.4. As funções usadas no centro de massa estão na tabela 5.5. As funções para os átomos de carbono e oxigênio foram geradas segundo o processo descrito em [37], já as funções usadas para os átomos de hidrogênio (H) foram geradas por Dunning [44].

Para os cálculos com efeitos de polarização foram usados IVO's [56, 57] como orbitais de partícula e de espalhamento. Foram excluídas as combinações simétricas de funções  $d$  da forma  $(x-x_o)^2(y-y_o)^2(z-z_o)^2e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{r}_0|^2}$ . Para a seleção dos IVO's foi utilizado a energia dos IVO's como critério, tendo sido levado em conta todos os IVO's com

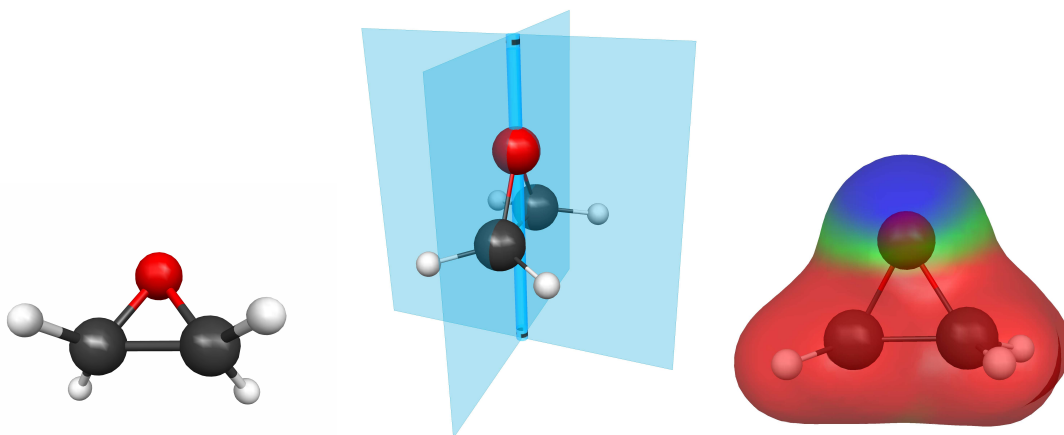


Figura 5.1: Esquerda: estrutura geométrica da molécula de óxido de etileno, cuja fórmula é  $C_2H_4O$ , sendo os átomos brancos hidrogênio, pretos carbono e vermelhos oxigênio. Centro: a molécula de óxido de etileno é do grupo de ponto  $C_{2v}$ , possuindo portanto dois planos de reflexão, além de um eixo  $C_2$ . Direita: potencial eletrostático molecular, sendo vermelho o potencial associado a uma distribuição de carga positiva, azul densidade de carga negativa e verde representa uma região neutra. A distribuição não homogênea de cargas leva a existência de um momento de dipolo elétrico permanente, seu valor experimental é 1,890 Debye, o valor aqui calculado é de 2,227 Debye.

energia menor que 1.2 Hartree. São consideradas excitações que são singletos e tripletos, o que leva a 6244 configurações para a simetria  $A_1$ , 5670 configurações para a simetria  $B_1$ , 6106 configurações para a simetria  $B_2$  e 5542 configurações para a simetria  $A_2$ , totalizando 23562 configurações.

Como a molécula de óxido de etileno possui momento de dipolo elétrico permanente, foi utilizado o *Born closure* para incluir os efeitos do potencial de longo alcance do dipolo. Este procedimento é realizado para as seções de choque diferenciais e integral elástica.

Átomo	$x$ (Å)	$y$ (Å)	$z$ (Å)
O	0,0000000000	0,8517000000	0,0000000000
C	0,0000000000	-0,3725000000	0,7297000000
C	0,0000000000	-0,3725000000	-0,7297000000
H	-0,9230000000	-0,5859000000	1,2565000000
H	0,9230000000	-0,5859000000	1,2565000000
H	0,9230000000	-0,5859000000	-1,2565000000
H	-0,9230000000	-0,5859000000	-1,2565000000
CM	0,0000000000	0,0000000000	0,0000000000

Tabela 5.1: Coordenadas cartesianas ( $x, y, z$ ) de todos os átomos da molécula e do centro de massa dadas em angstrom. Esta geometria foi otimizada via minimização da energia eletrônica partindo da geometria experimental disponível em [46]. Para este procedimento foi usado o *software* GAMESS, usando teoria de perturbação MP2 com a base TZV++ g(p,3d).

átomo	tipo	expoente	coeficiente
C	<i>s</i>	12,49628	1,0
C	<i>s</i>	2,470286	1,0
C	<i>s</i>	0,614028	1,0
C	<i>s</i>	0,184028	1,0
C	<i>s</i>	0,039982	1,0
C	<i>p</i>	5,228869	1,0
C	<i>p</i>	1,592058	1,0
C	<i>p</i>	0,568612	1,0
C	<i>p</i>	0,210326	1,0
C	<i>p</i>	0,072250	1,0
O	<i>s</i>	16,05878	1,0
O	<i>s</i>	5,920242	1,0
O	<i>s</i>	1,034907	1,0
O	<i>s</i>	0,316843	1,0
O	<i>s</i>	0,065203	1,0
O	<i>p</i>	10,14127	1,0
O	<i>p</i>	2,783023	1,0
O	<i>p</i>	0,841010	1,0
O	<i>p</i>	0,232940	1,0
O	<i>p</i>	0,052211	1,0

Tabela 5.2: Conjunto de funções de base atômica do tipo *s* e *p* para os átomos pesados, oxigênio (O) e carbono (C), usado nos cálculos aqui apresentados.

átomo	tipo	expoente	coeficiente
C	$d$	1,794795	1,0
C	$d$	0,420257	1,0
C	$d$	0,101114	1,0
O	$d$	1,698204	1,0
O	$d$	0,455259	1,0
O	$d$	0,146894	1,0

Tabela 5.3: Conjunto de funções de base atômica do tipo  $d$  para os átomos pesados, oxigênio (O) e carbono, usado nos cálculos aqui apresentados.

átomo	tipo	expoente	coeficiente
H	$s$	13,3615	0,130844
H	$s$	2,0133	0,921539
H	$s$	0,4538	1,0
H	$s$	0,1233	1,0
H	$p$	0,7500	1,0

Tabela 5.4: Conjunto de funções de base atômica para o átomo de hidrogênio (H) usado nos cálculos aqui apresentados. Este foi gerado por Dunning [44].

centro	tipo	expoente	coeficiente
CM	$s$	0,16	1,0
CM	$s$	0,04	1,0
CM	$s$	0,01	1,0
CM	$p$	0,32	1,0
CM	$p$	0,08	1,0
CM	$p$	0,02	1,0
CM	$d$	0,64	1,0
CM	$d$	0,16	1,0

Tabela 5.5: Conjunto de funções de base atômica para o centro de massa (CM), o qual é usado como centro extra para a adição de mais funções.

### 5.3 Resultados e Discussão

Na figura 5.2 são mostradas as seções de choque diferenciais para o espalhamento elástico de elétrons por moléculas de  $C_2H_4O$  para as energias do elétron incidente de 2,5; 5,0; 7,5 e 10 eV, e na figura 5.3 para as energias de 15 e 20 eV. Para as energias baixas existe uma diferença perceptível entre os resultados nas aproximações SE e SEP, mas para energias maiores ambas as aproximações tornam-se equivalentes. Não existem resultados experimentais ou teóricos de seções de choque diferenciais para a molécula  $C_2H_4O$ . Szmytkowski *et al.* notaram que para energias maiores que 10 eV a seção de choque para o óxido de etileno coincide com a da molécula  $c-C_3H_6$ , a qual é isoeletrônica ao  $C_2H_4O$ . As seções de choque diferenciais para as energias de 10, 15 e 20 eV são comparadas com o resultado experimental para a molécula  $c-C_3H_6$  obtidos por Makochekanwa *et al.* [25], sendo obtido acordo entre estes e os resultados aqui calculados para o óxido de etileno, o que confirma o fato apontado por Szmytkowski *et al.*. A diferença entre as seções de choque das duas moléculas para energias menores que 10 eV deve-se principalmente ao fato do óxido de etileno possuir um momento de dipolo elétrico permanente e a

molécula c-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> não.

A inclusão dos efeitos associados ao dipolo permanente da molécula se faz através do procedimento *Born closure* em ambas as aproximações. Foram usados os seguintes valores de  $\ell_{smc}$  para cada energia: 2,5 eV SE com  $\ell_{smc} = 1$ , SEP com  $\ell_{smc}=1$ ; 5,0 eV SE com  $\ell_{smc} = 3$ , SEP com  $\ell_{smc}=4$ ; 7,5 eV SE com  $\ell_{smc} = 4$ , SEP com  $\ell_{smc}=4$ ; 10 eV SE com  $\ell_{smc} = 4$ , SEP com  $\ell_{smc} = 4$ . As seções de choque diferenciais com *Born closure* diferem das sem este procedimento nas regiões angulares inferiores a 20°, como é observado na figura 5.2. O aumento nas seções de choque diferenciais com *Born closure* para pequenos ângulos, mostra um comportamento que é verificado experimentalmente e, é característico do espalhamento de elétrons por moléculas que possuem momento de dipolo elétrico permanente.

A seção de choque total obtida experimentalmente por Szmytkowski *et al.* [3], é comparada com a seção de choque integral elástica calculada nas aproximações SE e SEP na figura 5.4. Não é esperado acordo quantitativo, mas apenas qualitativo nesta comparação, pois a seção de choque total contém informações sobre os processos elásticos e inelásticos de espalhamento. A seção de choque aqui calculada considera apenas os processos elásticos de espalhamento. No entanto é esperado acordo qualitativo em relação as estruturas que aparecem em ambas as seções de choque.

O resultado obtido na aproximação estático-troca (SE) revela a existência de uma estrutura ao redor de 8 eV e a inclusão dos efeitos de polarização move esta estrutura para ao redor de 4,5 eV. Os cálculos na aproximação estático-troca (SE) e estático-troca mais polarização (SEP) para a seção de choque integral elástica são comparados com a seção de choque total (TCS) medida por Szmytkowski *et al.* na figura 5.4. Estudos de Allan *et al.* [24] apontam a existência desta ressonância ao redor de 4,8 eV.

Existe excelente acordo com relação à posição da estrutura ao redor de 4,5 eV na seção de choque total e na seção de choque integral elástica aqui calculada na aproximação SEP. A decomposição por simetrias da seção de choque integral elástica, figura 5.5, mostra que esta estrutura é uma ressonância de forma proveniente da simetria B<sub>2</sub>. A simetria A<sub>1</sub> é responsável pela subida da seção de choque para baixas energias e a

simetria  $B_1$  contribui com uma estrutura suave ao redor de 10 eV. Não existem indícios da outra ressonância apontada por Allan *et al.* ao redor de 2,7 eV e, Szmytkowski *et. al* ao redor de 3,0 eV.

Na seção de choque integral elástica com *Born closure* mostrada na figura 5.6, foram usados os seguintes valores de  $\ell_{smc}$ : estático-troca de 0,7 até 2,5 eV com  $\ell_{smc}=1$ , de 3,0 até 4,5 eV com  $\ell_{smc}=2$ , de 5,0 até 7,0 eV com  $\ell_{smc}=3$ , de 7,5 até 10 eV com  $\ell_{smc}=4$  e de 11 até 20 eV com  $\ell_{smc}=5$ ; estático-troca mais polarização de 0,7 até 1,5 eV com  $\ell_{smc}=1$ , de 2,0 até 4,0 eV com  $\ell_{smc}=2$ , de 4,5 até 6,0 eV com  $\ell_{smc}=3$ , de 6,5 até 10 eV com  $\ell_{smc}=4$  e de 11 até 20 eV com  $\ell_{smc} = 5$ . A inclusão do *Born closure* superestima a seção de choque integral elástica, pois esta passa em magnitude da seção de choque total, como se verifica na figura 5.6.

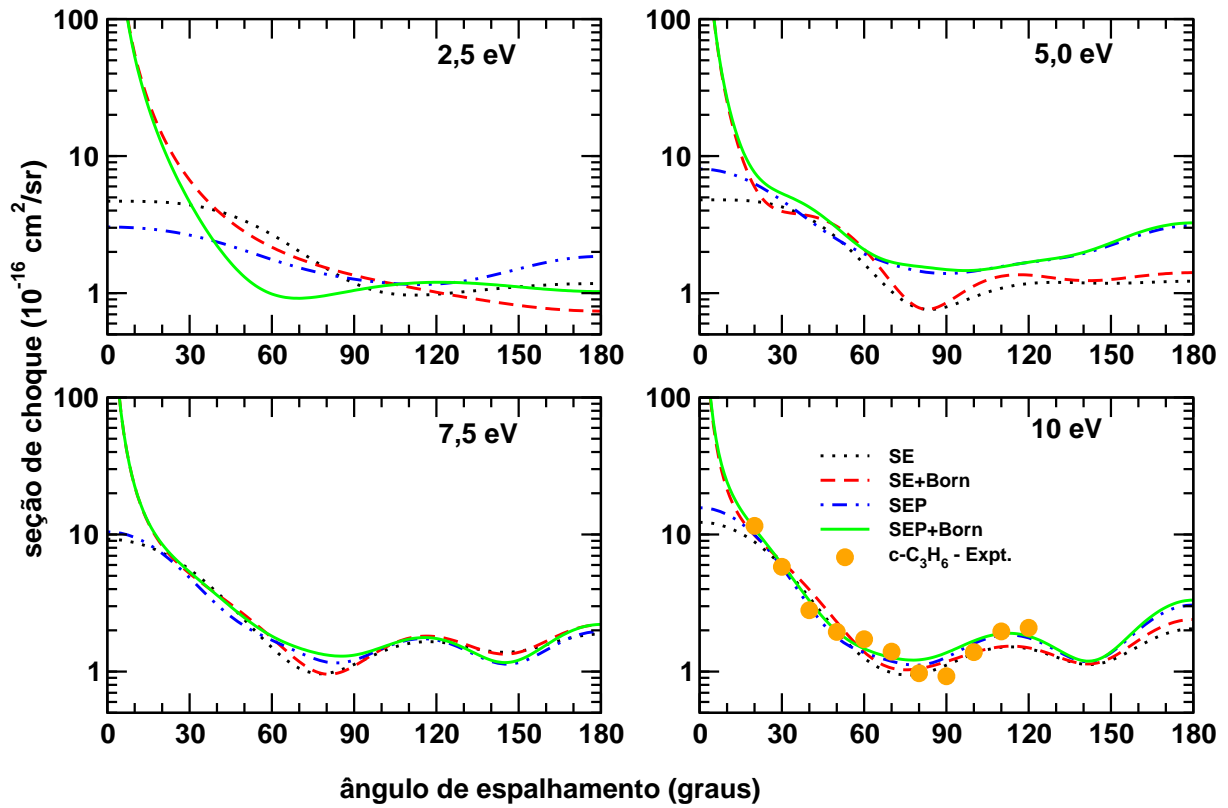


Figura 5.2: Seções de choque diferenciais para a molécula de óxido de etileno para as energias do elétron incidente de 2,5; 5,0; 7,5 e 10 eV. Linha pontuada em preto aproximação SE sem *Born closure*; linha tracejada em vermelho aproximação SE com *Born closure*; linha pontuada-tracejada em azul aproximação SEP sem *Born closure*; linha contínua em verde aproximação SEP com *Born closure*. Círculos em laranja são os resultados experimentais obtidos por Makochekanwa *et al.* [25] para a molécula isoeletrônica c-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. Verifica-se a existência de acordo qualitativo e quantitativo, dentro da barra de erro, entre os resultados aqui calculados para a molécula C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O e os resultados experimentais para a molécula c-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> para a energia de 10 eV.



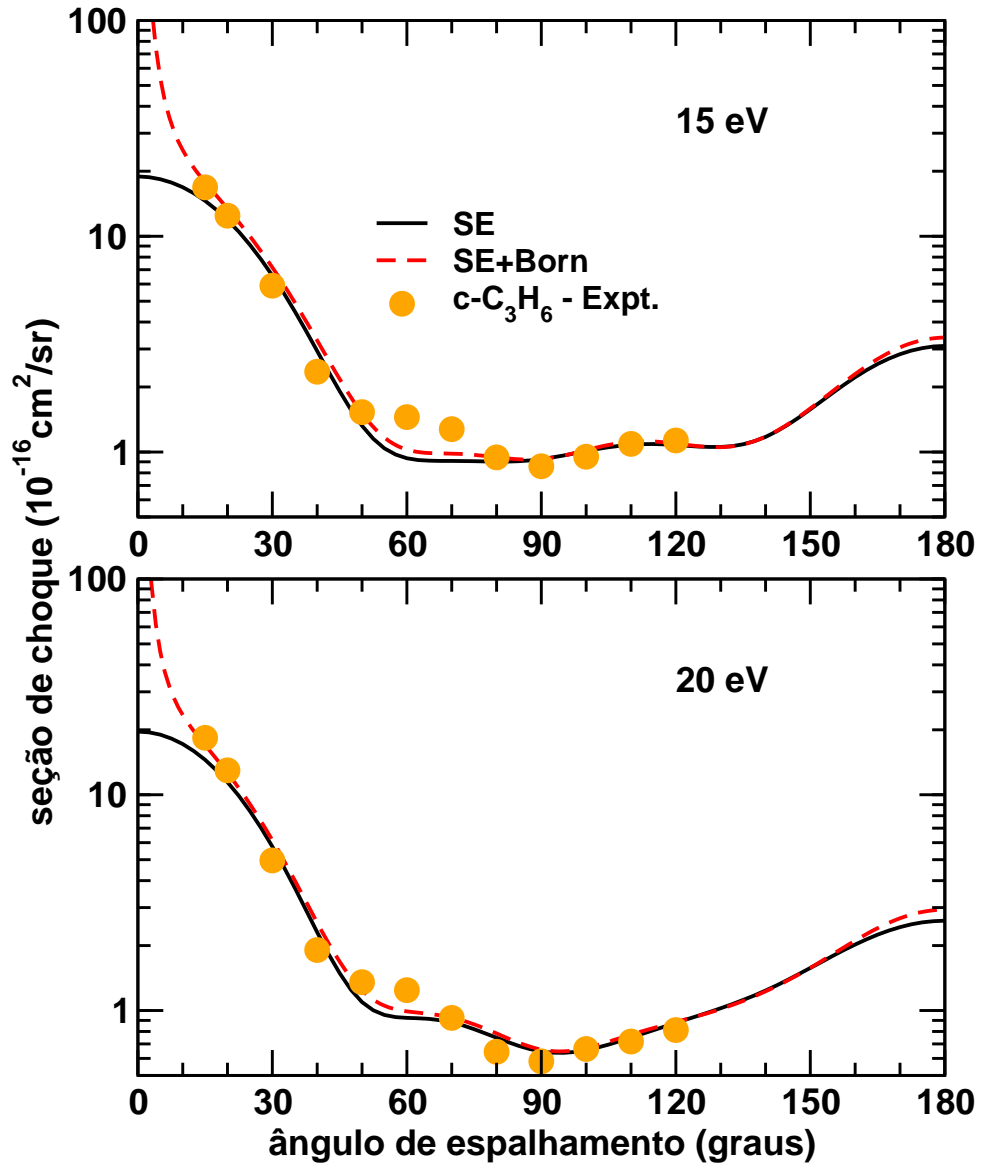


Figura 5.3: Seções de choque diferenciais para a molécula de óxido de etileno para as energias do elétron incidente de 15 e 20 eV. Linha contínua em preto aproximação SE sem *Born closure*; linha tracejada em vermelho aproximação SE com *Born closure*. Círculos em laranja são os resultados experimentais obtidos por Makochekanwa *et al.* [25] para a molécula  $c\text{-C}_3\text{H}_6$ . Verifica-se a existência de acordo qualitativo e quantitativo, dentro da barra de erro, entre os resultados aqui calculados para a molécula  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  e os resultados experimentais para a molécula  $c\text{-C}_3\text{H}_6$  para as energias de 15 e 20 eV.

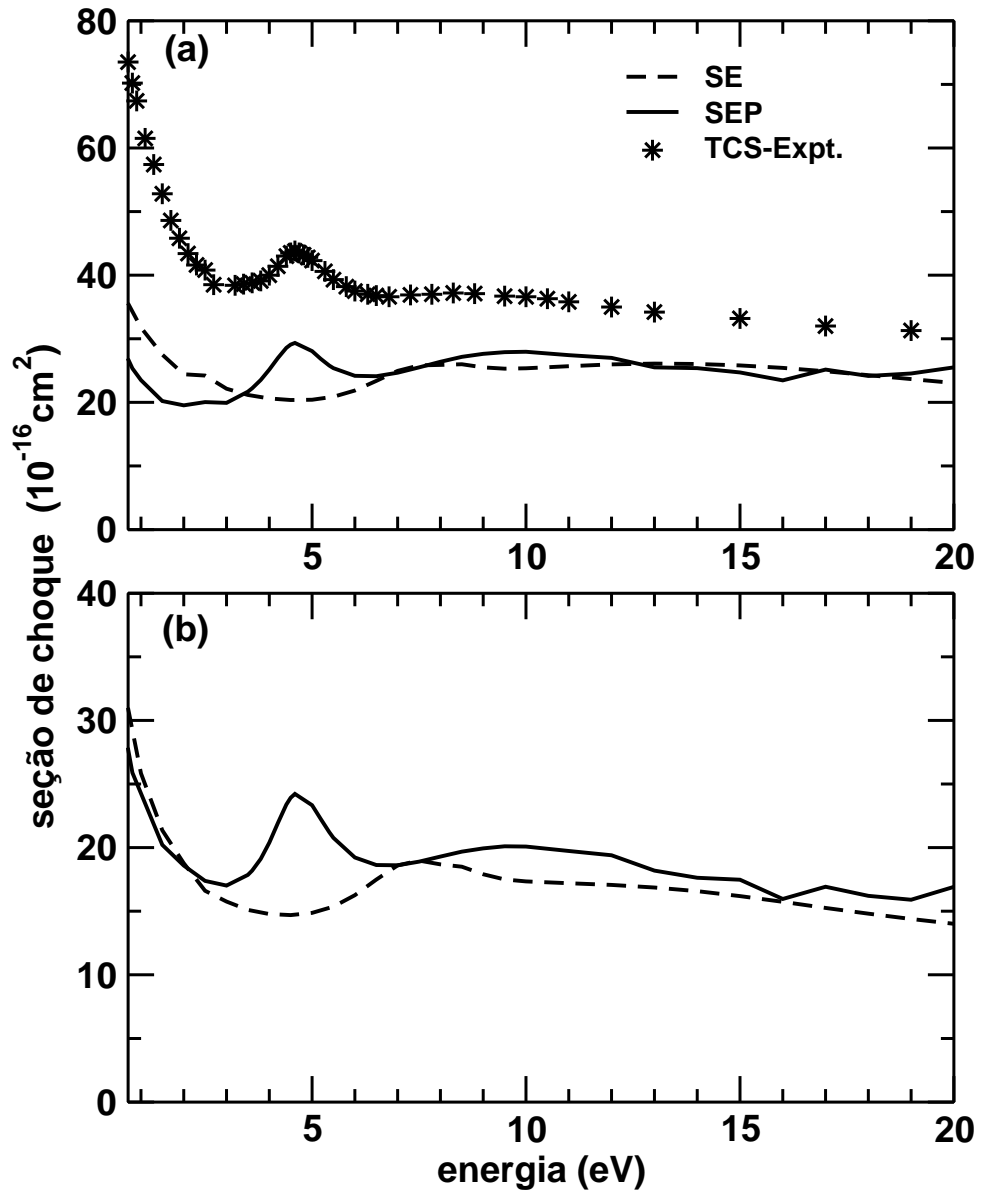


Figura 5.4: (a): Seção de choque integral elástica nas aproximações SE linha tracejada, e SEP linha contínua. Estrelas representam a seção de choque total (TCS) medida por Szmytkowski *et al.* [3]. (b): seção de choque de transferência de momento nas aproximações SE e SEP, mesma legenda de (a). A estrutura que aparece na seção de choque total (TCS) ao redor de 4,5 eV aparece na aproximação SE ao redor de 7,5 eV, na aproximação SEP esta se move para ao redor de 4,5 eV. Existe bom acordo qualitativo entre o resultado experimental para a seção de choque total e os cálculos aqui realizados para a seção de choque integral elástica. A estrutura de pequena magnitude ao redor de 3 eV não aparece nos cálculos aqui realizados.

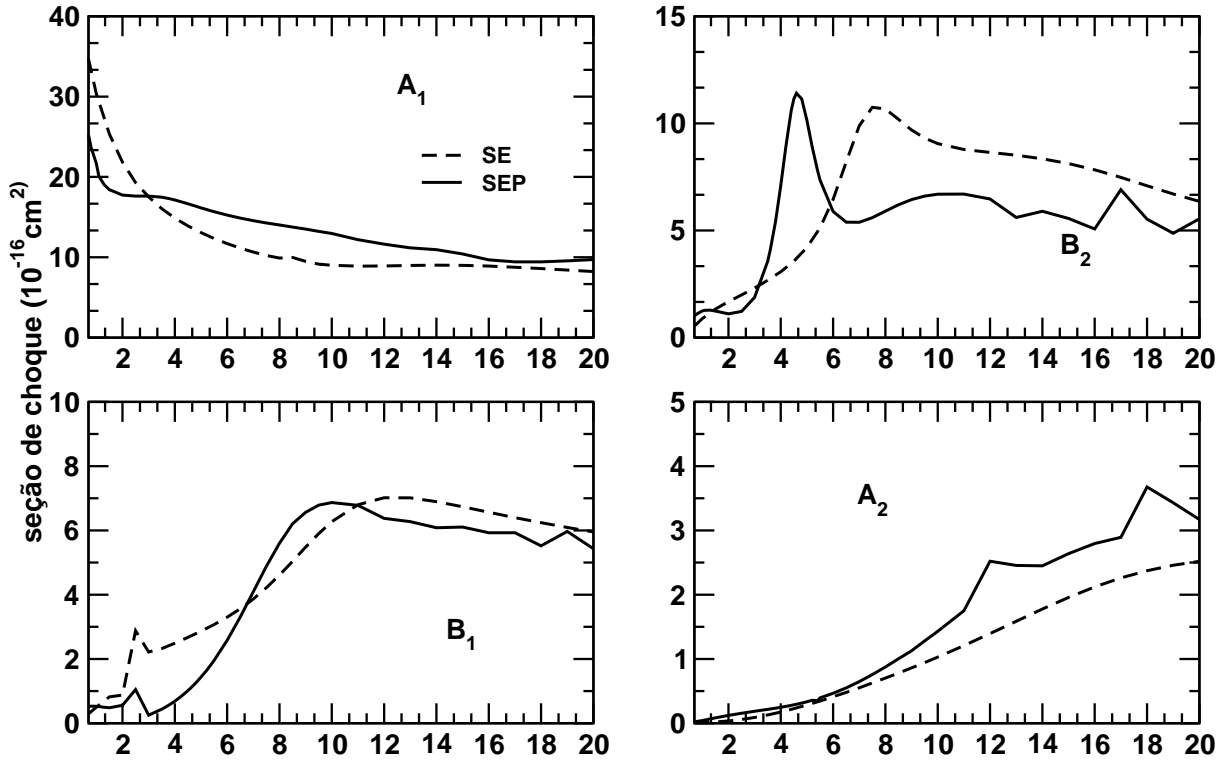


Figura 5.5: Decomposição por simetrias da seção de choque integral elástica para a molécula  $C_2H_4O$  nas aproximação SE, linha tracejada e, aproximação SEP, linha contínua. Verifica-se que a estrutura que aparece na seção de choque total medida por Szmytkowski *et. al* [3] ao redor de 4,5 eV é proveniente de uma ressonância de forma da simetria  $B_2$ . Esta ressonância aparece ao redor de 7,5 eV na aproximação SE e move-se para cerca de 4,5 eV com a inclusão dos efeitos de polarização (SEP). Allan *et al.* apontam a existência desta ressonância em torno de 4,8 eV. Existe na simetria  $B_1$  uma estrutura espúria ao redor de 2,5 eV tanto na aproximação SE como na SEP.

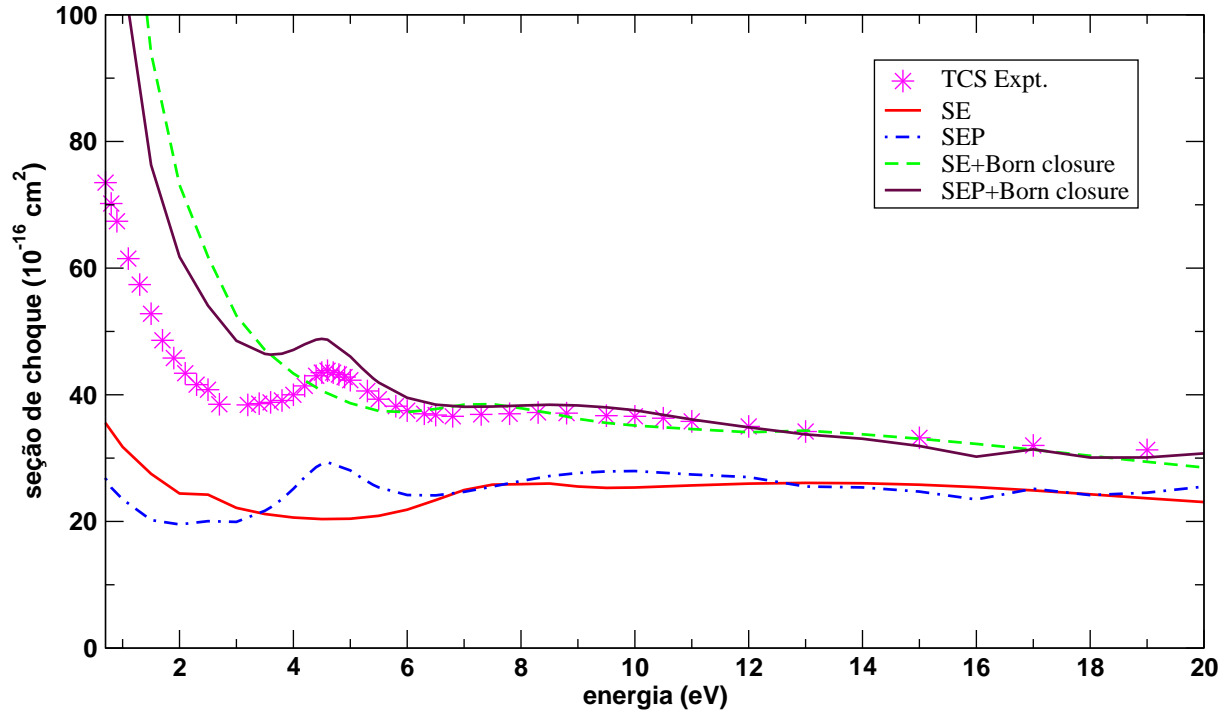


Figura 5.6: Seção de choque integral elástica nas aproximações estático-troca (SE), estático-troca mais *Born closure* (SE+Born closure), estático-troca mais polarização (SEP), estático-troca mais polarização mais *Born closure* (SEP+Born closure) e resultados experimentais para a seção de choque total (TCS Expt.) obtida por Szmytkowski *et al.* Verifica-se que o procedimento superestima a seção de choque pois esta mesmo sendo elástica tem magnitude maior que a total.

## 5.4 Conclusões

Foram calculadas seções de choque diferenciais e integral elástica nas aproximações estático-troca e estático-troca mais polarização para o espalhamento de elétrons por moléculas de  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ . O resultado experimental obtido por Szmytkowski *et al.* [3] para a seção de choque total foi comparado com a seção de choque integral elástica aqui calculada, sendo obtido bom acordo qualitativo. Allan *et al.* apontam a existência desta ressonância ao redor de 4,8 eV o que também concorda com os resultados aqui obtidos. Desta forma foi possível caracterizar as estruturas que aparecem na seção de choque total. A estrutura que aparece ao redor de 4,5 na seção de choque total corresponde a uma ressonância de forma proveniente da simetria  $B_2$ . A outra ressonância apontada por Allan *et al.* ao redor de 2,7 eV e, Szmytkowski *et. al* ao redor de 3,0 eV não foi encontrada nos cálculos aqui realizados. Desta forma, para energias menores que 20 eV, foi obtido acordo qualitativo entre a seção de choque total obtida por Szmytkowski e a seção de choque integral elástica aqui calculada. Os resultados aqui obtidos foram submetidos para publicação na *Physical Review A*.

# Capítulo 6

## Trímero de Carbono-C<sub>3</sub>

### 6.1 Introdução

Neste capítulo são apresentadas seções de choque para o espalhamento elástico de elétrons por moléculas de trímero de carbono, C<sub>3</sub>. Este é um radical, uma espécie química instável, a qual geralmente ocorre como produto intermediário de reações químicas e é altamente reativo. Para estes cálculos foi empregado o método de Schwinger multicanal com pseudopotenciais nas aproximações estático-troca (SE) e estático-troca mais polarização (SEP) para o intervalo de energia de 0,1 até 12,0 eV. Os resultados aqui obtidos na aproximação SE são comparados com os de Munjal *et al.* [5] na mesma aproximação. Estes apresentam bom acordo qualitativo e quantitativo. Existe uma estrutura em torno de 7,5 eV nos cálculos na aproximação SE aqui realizados e também nos cálculos de Munjal *et al.*. A inclusão dos efeitos de polarização move esta estrutura para cerca de 5,5 eV. Com a inclusão dos efeitos de polarização, também foi encontrado um mínimo de Ramsauer-Townsend ao redor de 0,55 eV. Dada à reatividade desta molécula, torna-se inviável realizar experimentos de espalhamento de elétrons, o que faz com que cálculos teóricos sejam de grande importância.

O trímero de carbono, composto orgânico de fórmula  $C_3$ , foi observado indiretamente em 1951 por meio de uma linha espectral característica de 4050 Å proveniente da observação do espectro de cometas [8]. Apesar de ser um radical, cuja característica marcante é a existência de elétrons desemparelhados na camada de valência, também chamada de camada aberta, o  $C_3$  possui em seu estado fundamental camada fechada. Sua geometria é linear, figura 6.1 à esquerda, pertencendo ao grupo de ponto  $D_{\infty h}$ . As coordenadas de todos os átomos e centros extras são dadas na tabela 6.1. Dada a simetria com relação ao átomo do centro a molécula, não existe momento de dipolo elétrico permanente, sendo este fato também visível dada a simetria do potencial eletrostático, figura 6.1 à direita.

Este radical se encontra presente em formações como nuvens estelares e caudas de cometas, sendo portanto de interesse obter seções de choque para o espalhamento de elétrons uma vez que estes dados auxiliam na simulação da dinâmica daquelas nuvens e caudas de cometa. O  $C_3$  também possui um importante papel na química de combustões, uma vez que ao se aquecer grafite até cerca de 3000 K, 70% do carbono toma a forma de  $C_3$ .

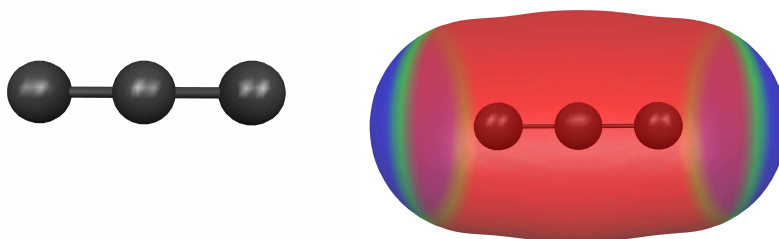


Figura 6.1: À esquerda: estrutura geométrica da molécula trímero de carbono, cuja fórmula é  $C_3$ . À direita: Potencial eletrostático molecular, sendo vermelho o potencial associado a uma densidade de carga positiva, azul densidade de carga negativa e verde representa uma região neutra. A este potencial corresponde uma distribuição homogênea de cargas, não existindo momento de dipolo elétrico permanente.

## 6.2 Procedimentos Computacionais

Os conjuntos de funções de base atômica utilizados nos cálculos aqui apresentados são mostrados nas tabelas 6.3 e 6.4. Estas funções foram geradas segundo o processo descrito em [37]. Optou-se pelo uso de funções em centros extras pelo fato da molécula ser linear e a inclusão de centros fora do eixo melhora significativamente a descrição do alvo e de espalhamento como já foi observado na molécula  $N_2$  por Carvalho *et al.* [59] e  $N_2O$  por Bettega *et al.* [60]. Este procedimento visa melhorar o acoplamento de momento angular, e é feito com a inclusão de funções de base em pontos fora do eixo da molécula.

A molécula  $C_3$  pertence ao grupo de ponto  $D_{\infty h}$ , porém os cálculos são realizados no grupo de menor simetria  $D_{2h}$ . As relações entre as simetrias de ambos os

Átomo	$x$ (Å)	$y$ (Å)	$z$ (Å)
C	0,0000000	0,0000000	0,0000000
C	0,0000000	0,0000000	1,2770000
C	0,0000000	0,0000000	-1,2770000
V1	-1,0999999	0,0000000	0,0000000
V2	1,0999999	0,0000000	0,0000000
V3	-0,5499999	-0,9526279	0,0000000
V4	0,5499999	-0,9526279	0,0000000
V5	-0,5499999	0,9526279	0,0000000
V6	0,5499999	0,9526279	0,0000000

Tabela 6.1: Coordenadas cartesianas  $(x,y,z)$  de todos os átomos de carbono (C) da molécula, dados em angstrom, geometria experimental obtida em [46, 47]. Também coordenadas cartesianas dos vértices do hexágono (V), os quais são usados como centros extras (CE) fora do eixo principal para a inclusão de mais funções de base, as quais são mostradas na tabela 6.4.



grupos são mostradas na tabela 6.2, onde cada simetria ou combinação de simetrias do grupo  $D_{\infty h}$  é associado a uma simetria ou combinação de simetrias do grupo  $D_{2h}$ . Para a inclusão dos efeitos de polarização, o qual é feito por simetrias, procede-se da seguinte forma: para polarizar a simetria  $\Sigma_g$  do grupo  $D_{\infty h}$ , polariza-se a simetria  $A_g$  do grupo  $D_{2h}$ , uma vez que estas apresentam correspondência na tabela 6.2 à esquerda. Uma vez realizado este cálculo, as amplitudes de espalhamento são expandidas em termos de harmônicos esféricos, então segundo a tabela 6.2 à direita, toma-se os  $\ell$ 's pares e  $|m| = 0$  para se extrair a simetria  $\Sigma_g$ . Para polarizar a simetria  $\Sigma_u$ , polariza-se a simetria  $B_{1u}$  e na expansão em ondas parciais toma-se  $\ell$ 's ímpares e  $|m| = 0$ . Para polarizar a simetria  $\Pi_u$ , são polarizadas as simetria  $B_{2u}$  e  $B_{3u}$ , e na expansão em ondas parciais toma-se  $\ell$ 's ímpares e  $|m| = 1$ . As simetrias  $\Pi_g$ ,  $\Delta_g$  e  $\Delta_u$  as quais dão pequenas contribuições para a seção de choque são somadas ao cálculo SEP sem serem polarizadas.

Para os cálculos com efeitos de polarização foram usados MVO's, os quais foram gerados para o campo de um cátion de carga +8, como orbitais de partícula e de espalhamento. Para a seleção dos MVO's foi utilizado a energia dos MVO's como critério, tendo sido levado em conta todos os MVO's com energia menor que -15 Hartree. São consideradas excitações que são singletos e tripletos, o que leva a 5692 configurações para a simetria  $A_g$ , 5537 configurações para a simetria  $B_{1u}$ , 5170 configurações para a simetria  $B_{2u}$  e 5170 para a simetria  $B_{3u}$ , totalizando 21569 configurações.

Após realizado o cálculo, as amplitudes de espalhamento foram expandidas em termos de harmônicos esféricos, tendo  $\ell_{max} = 10$ , e foi feita uma análise de ondas parciais. Esta análise seguiu a tabela 6.2 à direita, a qual mostra que é possível associar cada simetria do grupo  $D_{\infty h}$  com os valores de  $\ell$  e  $m$ . Desta forma foram obtidos os resultados mostrados na figura 6.3, que é a decomposição por simetrias da seção de choque integral elástica.

$D_{2h}$	$D_{\infty h}$	$D_{\infty h}$	$\ell$	$ m $
$A_g$	$\Sigma_g + \Delta_g$	$\Sigma_g$	par	0
$B_{1u}$	$\Sigma_u + \Delta_u$	$\Sigma_u$	ímpar	0
$B_{2g} + B_{3g}$	$\Pi_g$	$\Pi_g$	par	1
$B_{2u} + B_{3u}$	$\Pi_u$	$\Pi_u$	ímpar	1
$B_{1g}$	$\Delta_g$	$\Delta_g$	par	2
$A_u$	$\Delta_u$	$\Delta_u$	ímpar	2

Tabela 6.2: Esquerda: Correspondência entre as simetrias dos grupos  $D_{\infty h}$  e  $D_{2h}$ , desta forma é possível relacionar os dois grupos. Direita: simetrias das ondas parciais do grupo de ponto  $D_{\infty h}$ , desta análise, é possível realizar os cálculos no grupo de menor simetria  $D_{2h}$ , expandir a amplitude de espalhamento em ondas parciais e tomar as componentes das simetrias do grupo  $D_{\infty h}$ .

### 6.3 Resultados e Discussão

O resultado obtido na aproximação SE revela a existência de uma estrutura ao redor de 7,5 eV. Este resultado foi comparado com o resultado calculado por Munjal *et. al* [5] também na aproximação SE usando o método da matriz R, ver figura 6.2. Existe bom acordo qualitativo e quantitativo entre ambos com relação à posição da estrutura e de sua magnitude.

A decomposição por simetrias mostra que a estrutura é uma ressonância de forma proveniente da simetria  $\Pi_u$ . As simetrias  $\Sigma_g$ ,  $\Sigma_u$ ,  $\Pi_g$ ,  $\Delta_g$  e  $\Delta_u$  não apresentam contribuições em termos de estruturas para a seção de choque, figura 6.3. Os cálculos realizados na aproximação estático-troca mais polarização movem a ressonância da simetria  $\Pi_u$  de cerca de 7,5 eV para ao redor de 5,5 eV, tornando-a também mais estreita em energia. A inclusão dos efeitos de polarização na simetria  $\Sigma_g$  revelou a existência de um mínimo de Ramsauer-Townsend em torno de 0,55 eV.

O mínimo de Ramsauer-Townsend consiste na seção de choque correspon-

átomo	tipo	expoente	coeficiente
C	<i>s</i>	12,49408	1,0
C	<i>s</i>	2,470291	1,0
C	<i>s</i>	0,614027	1,0
C	<i>s</i>	0,184029	1,0
C	<i>s</i>	0,036799	1,0
C	<i>s</i>	0,013682	1,0
C	<i>p</i>	5,228869	1,0
C	<i>p</i>	1,592058	1,0
C	<i>p</i>	0,568612	1,0
C	<i>p</i>	0,210326	1,0
C	<i>p</i>	0,072250	1,0
C	<i>d</i>	0,831084	1,0
C	<i>d</i>	0,229204	1,0
C	<i>d</i>	0,075095	1,0

Tabela 6.3: Conjunto de funções de base atômica dos tipos *s*, *p* e *d* para os átomos de carbono (C) usados nos cálculos aqui apresentados.

centro	tipo	expoente	coeficiente
CE	$s$	0,2	1,0
CE	$s$	0,05	1,0
CE	$p$	0,1	1,0

Tabela 6.4: Conjunto de funções de base atômica dos tipos  $s$  e  $p$  para os centros extras (CE) usados nos cálculos aqui apresentados.

dente a onda  $s$  ( $\ell = 0$ ) sendo igual a zero para uma energia baixa o suficiente para que somente esta onda contribua. Isto pode ser entendido a partir da seguinte análise de ondas parciais.

Para o espalhamento por um potencial [9], a seção de choque pode ser escrita em termos das ondas parciais e dos *phase shifts* como sendo:

$$\sigma(k) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{4\pi}{k^2} (2\ell + 1) \sin^2 \delta_{\ell}(k), \quad (6.1)$$

onde  $k$  é o módulo do vetor de onda do elétron incidente e,  $\delta_{\ell}(k)$  é o *phase shift* associado à onda  $\ell$ .

Para energias muito baixas pode-se tomar apenas  $\ell = 0$ , de tal forma que a seção de choque fica

$$\sigma(k) = \frac{4\pi}{k^2} \sin^2 \delta_0(k), \quad (6.2)$$

sabendo que para  $V > 0$  implica  $\delta_0 > 0$  e  $V < 0$  implica  $\delta_0 < 0$ , caso o potencial troque de sinal, existirá um valor de energia para o qual  $\delta_0 = 0$ , o que resulta na seção de choque se anulando para aquela energia. Este fenômeno é chamado de mínimo de Ramsauer-Townsend.

No caso do  $C_3$  o mínimo ocorre pois o potencial muda de sinal, passando de atrativo para repulsivo, pois o *phase shift* muda de  $\delta_l > 0$  para  $\delta_l < 0$ . A seção de choque correspondente à simetria  $\Sigma_g$ , junto com a contribuição da onda  $s$  ( $\ell = 0$ ) e o *phase shift* da mesma onda são mostrados na figura 6.4. Nesta figura verifica-se que a seção de choque da simetria  $\Sigma_g$ , para  $\ell = 0$  se anula ao redor de 0,55 eV e, que para esta

mesma energia o *phase shift* muda de sinal, passando por zero.

A seção de choque integral elástica na aproximação SE e SEP são comparadas na figura 6.2. Os efeitos de polarização foram incluídos nas simetrias  $\Sigma_g$ ,  $\Sigma_u$  e  $\Pi_u$ . As simetrias  $\Pi_g$ ,  $\Delta_g$  e  $\Delta_u$  não foram polarizadas pois suas contribuições são pequenas frente as contribuições das simetrias  $\Sigma_g$ ,  $\Sigma_u$  e  $\Pi_u$ . Também é importante notar que as simetrias  $\Pi_g$ ,  $\Delta_g$  e  $\Delta_u$  não contribuem com nenhuma estrutura na seção de choque integral elástica. Os efeitos de polarização movem à ressonância de cerca de 7,5 eV na aproximação SE para cerca de 5,5 eV na aproximação SEP. Também é verificada uma diminuição na magnitude da seção de choque na aproximação SEP para energias menores que 4,5 eV, com um mínimo ao redor de 0,55 eV.

As seções de choque diferenciais foram calculadas para as energias de 2,5, 5,0, 7,5 e 10 eV. Foram comparadas as seções de choque nas aproximações SE e SEP. Na figura 6.5 são apresentadas as seções de choque diferenciais para as energia de 2,5, 5,0, 7,5 e 10 eV. A diminuição da magnitude da seção de choque integral elástica SEP reflete-se no fato de que estas ficam abaixo das seções de choque SE, exceto para a região ao redor de 5,5 eV, onde se encontra a ressonância na aproximação SEP.

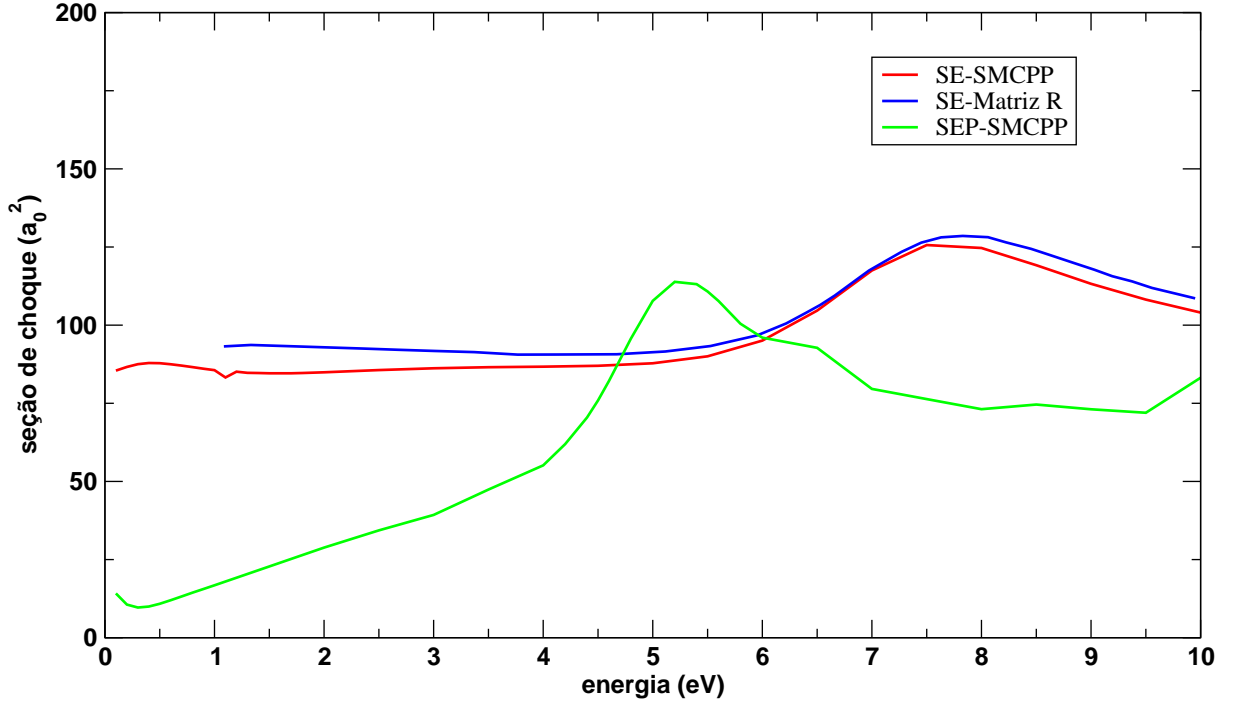


Figura 6.2: Seção de choque integral elástica para o espalhamento de elétrons por moléculas de  $C_3$  na aproximação estático-troca (SE-SMCP) linha cheia em vermelho, estático-troca mais polarização linha cheia em verde (SEP-SMCP) e, cálculo de Munjal *et. al* [5], do método da Matriz R na aproximação estático-troca linha cheia em azul (SE-Matriz R). As seções de choque SE apresentam acordo qualitativo e quantitativo. Ambas mostram a existência de uma estrutura ao redor de 7,5 eV. A inclusão dos efeitos de polarização move a ressonância de cerca de 7,5 eV na aproximação SE para ao redor de 5,5 eV na aproximação SEP. Também devido à polarização existe de um mínimo de Ramsauer-Townsend ao redor de 0,55 eV.

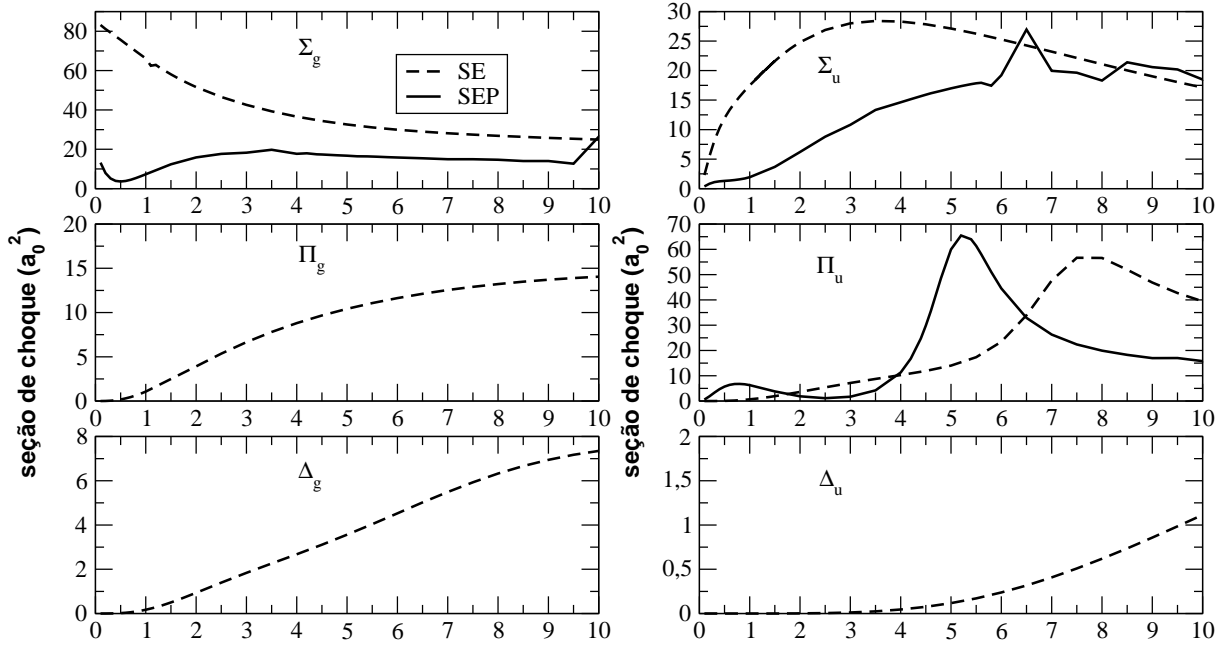


Figura 6.3: Decomposição por simetrias da seção de choque integral elástica segundo o grupo pontual  $D_{\infty h}$ . A linha tracejada é o cálculo SE, a linha contínua é o cálculo SEP. Para a simetria  $\Sigma_g$  a polarização causa uma diminuição na seção de choque como um todo com relação ao cálculo sem polarização e, mostra a existência de um mínimo de Ramsauer-Townsend ao redor de 0,55 eV. Para a simetria  $\Sigma_u$  a polarização leva apenas a um decréscimo na seção de choque não existindo alteração significativa em termos de estruturas. Para a simetria  $\Pi_u$ , a ressonância existente ao redor de 7,5 eV move-se para ao redor de 5,5 eV com a inclusão dos efeitos de polarização. As simetrias  $\Pi_g$ ,  $\Delta_g$  e  $\Delta_u$  não foram polarizadas pois apresentam uma contribuição pequena para a seção de choque.

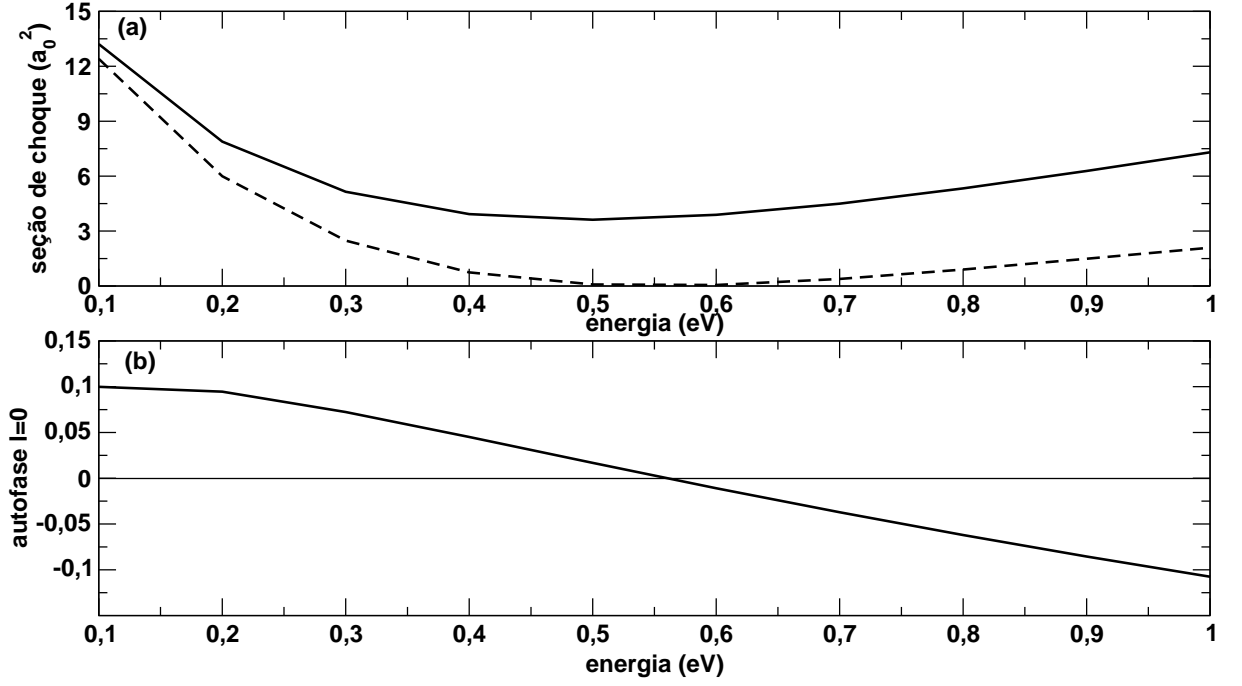


Figura 6.4: (a): seção de choque para a simetria  $\Sigma_g$  linha contínua e a contribuição da onda  $s$  ( $\ell = 0$ ) para a seção de choque, linha tracejada. (b): autofase ( $\delta_0$ ) da onda  $s$  ( $\ell = 0$ ), a qual passa por zero ao redor de 0,55 eV, existindo então um mínimo de Ramsauer-Townsend. Este ocorre pois o potencial troca de sinal, uma vez que é atrativo para energias menores que 0,55 eV e passa a ser repulsivo para energias maiores que 0,55 eV, desta forma a autofase também muda de sinal passando por zero.



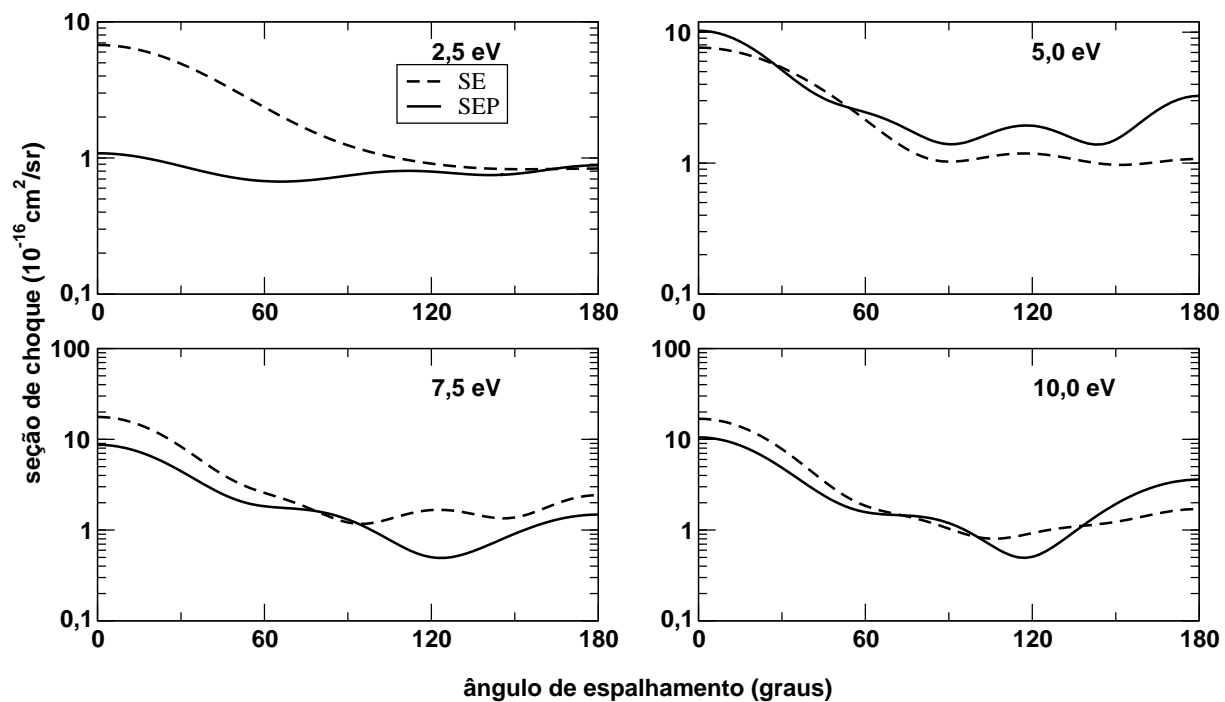


Figura 6.5: Seções de choque diferenciais para o espalhamento de elétrons por moléculas de  $C_3$  para as energias do elétron incidente de 2,5, 5,0, 7,5 e 10 eV. Linha tracejada cálculo SE, linha contínua cálculo SEP. As diferenças significativas entre as duas aproximações são devidas à alteração no comportamento da seção de choque para baixas energias com a inclusão da polarização, a qual a existência de um mínimo de Ramsauer-Townsend.

## 6.4 Conclusões

Foram calculadas as seções de choque para o espalhamento elástico de elétrons de baixa energia por moléculas de trímero de carbono. Estes resultados apresentam acordo qualitativo e quantitativo com o cálculo teórico de Munjal *et al.* na SE. Ambos mostram a existência de uma ressonância em cerca de 7,5 eV. Esta foi caracterizada com sendo proveniente da simetria  $\Pi_u$ . A inclusão dos efeitos de polarização (SEP) moveu esta estrutura para cerca de 5,5 eV. Também devido aos efeitos de polarização foi possível observar a existência de um mínimo de Ramsauer-Townsend na simetria  $\Sigma_g$  em torno de 0,55 eV. Como não é possível realizar medidas experimentais para esta molécula, não existem resultados experimentais para fins de comparação.

# Capítulo 7

## Tetrafluoreto de Enxofre-SF<sub>4</sub>

### 7.1 Introdução

Neste capítulo são apresentadas seções de choque para o espalhamento elástico de elétrons por moléculas de tetrafluoreto de enxofre, SF<sub>4</sub>. Para estes cálculos foi empregado o método de Schwinger multicanal com pseudopotenciais nas aproximações SE e SEP para o intervalo de energia de 0,1 até 20 eV. A molécula de SF<sub>4</sub> é um dos subprodutos da decomposição de SF<sub>6</sub> em descargas elétricas em plasmas [26, 4], sendo também usado em química industrial para a síntese de compostos contendo flúor. Seu emprego em tratamentos de superfícies carbônicas desenvolveu-se largamente.

Para o entendimento e modelagem destes processos é necessário conhecer os eventos físico-químicos, entre eles aqueles que envolvem elétrons e ocorrem no meio que contém SF<sub>4</sub>. Para este propósito valores precisos de grandezas que descrevem processos eletro assistidos, como seções de choque, coeficientes de transporte e suas razões precisam ser conhecidos.

A literatura a respeito destes processos para a molécula SF<sub>6</sub> é vasta [26, 27, 28, 29, 30], porém o mesmo não ocorre para a molécula SF<sub>4</sub>. Para baixas energias

existe o trabalho experimental de Szmytkowski *et al.* [4], onde foi medida a seção de choque total (*Total Cross Section-TCS*) para o espalhamento de elétrons por moléculas de SF<sub>4</sub>.

O tetrafluoreto de enxofre, composto de fórmula SF<sub>4</sub>, existe como gás nas condições normais de pressão e temperatura. É extremamente corrosivo, principalmente se exposto à água. Sua estrutura geométrica é do tipo gangorra, figura 7.1 à esquerda, pertencendo ao grupo de ponto C<sub>2v</sub> como mostrado na figura 7.1 ao centro. Esta molécula possui um momento de dipolo elétrico permanente, cujo valor é de 0,632 Debye, enquanto que o valor calculado é de 0,7 Debye. A figura 7.1 à direita mostra o potencial eletrostático molecular correspondente a distribuição não homogênea de cargas da molécula. As coordenadas de todos os átomos da molécula estão na tabela 7.1.

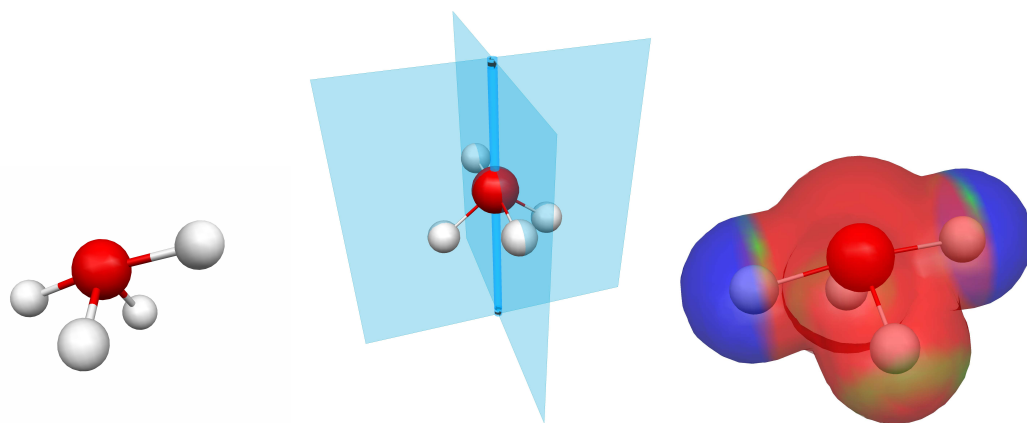


Figura 7.1: Esquerda: estrutura geométrica da molécula de tetrafluoreto de enxofre, cuja fórmula é SF<sub>4</sub>, sendo os átomos brancos flúor e o vermelho enxofre. Centro: A molécula de tetrafluoreto de enxofre é do grupo de ponto C<sub>2v</sub>, possuindo portanto dois planos de reflexão, além de um eixo C<sub>2</sub>. Direita: potencial eletrostático molecular, sendo vermelho o potencial associado a uma densidade de carga positiva, azul densidade de carga negativa e verde representa uma região neutra. A este potencial corresponde uma distribuição não homogênea de cargas que leva a existência de um momento de dipolo elétrico permanente, seu valor experimental é 0,632 Debye, enquanto o valor calculado é 0,7 Debye.

## 7.2 Procedimentos Computacionais

O conjunto de funções de base atômica utilizado nos cálculos aqui apresentados são mostrados nas tabelas 7.2 e 7.3. Estas funções foram geradas segundo o processo descrito em [37].

Para os cálculos com efeitos de polarização foram usados MVO's, os quais foram gerados para o campo de um cátion de carga +2, como orbitais de partícula e de espalhamento. Para a seleção dos MVO's foi utilizado a energia dos MVO's como critério, tendo sido levado em conta todos os MVO's com energia menor que 6 Hartree. São consideradas excitações que são singletos e tripletos, o que leva a 7164 configurações para a simetria  $A_1$ , 6780 configurações para a simetria  $B_1$ , 6890 configurações para a simetria  $B_2$  e 6514 configurações para a simetria  $A_2$ , totalizando 27348 configurações.

Como a molécula de tetrafluoreto de enxofre possui momento de dipolo elétrico permanente, foi utilizado o *Born closure* para incluir os efeitos do potencial de longo alcance do dipolo. Este procedimento é realizado apenas para as seções de choque diferenciais.

Átomo	$x(\text{\AA})$	$y(\text{\AA})$	$z(\text{\AA})$
S	0,000000000	0,3785202465	0,000000000
F	0,000000000	0,2794676006	1,643025483
F	0,000000000	0,2794676006	-1,643025483
F	-0,5979701014	1,197295458	0,000000000
F	-0,5979701014	-1,197295458	0,000000000

Tabela 7.1: Coordenadas cartesianas  $(x,y,z)$  de todos os átomos da molécula dadas em angstrom, tendo como origem o centro de massa da molécula. Esta geometria é experimental, e foi obtida em [46].

átomo	tipo	expoente	coeficiente
S	<i>s</i>	7,382257	1,0
S	<i>s</i>	2,063167	1,0
S	<i>s</i>	0,878009	1,0
S	<i>s</i>	0,245161	1,0
S	<i>s</i>	0,061630	1,0
S	<i>s</i>	0,015560	1,0
S	<i>p</i>	7,203417	1,0
S	<i>p</i>	3,134723	1,0
S	<i>p</i>	0,529380	1,0
S	<i>p</i>	0,154155	1,0
S	<i>p</i>	0,035523	1,0
S	<i>d</i>	1,163168	1,0
S	<i>d</i>	0,240526	1,0

Tabela 7.2: Conjunto de funções de base atômica usado no átomo de enxofre (S), nos cálculos aqui realizados.

átomo	tipo	expoente	coeficiente
F	<i>s</i>	12,54558	1,0
F	<i>s</i>	6,272790	1,0
F	<i>s</i>	1,576479	1,0
F	<i>s</i>	0,499283	1,0
F	<i>s</i>	0,150680	1,0
F	<i>s</i>	0,077101	1,0
F	<i>p</i>	9,852550	1,0
F	<i>p</i>	2,330403	1,0
F	<i>p</i>	0,462593	1,0
F	<i>p</i>	0,154197	1,0
F	<i>p</i>	0,051399	1,0
F	<i>d</i>	0,790820	1,0
F	<i>d</i>	0,181887	1,0

Tabela 7.3: Conjunto de funções de base atômica usado nos átomos de flúor (F), nos cálculos aqui realizados.

## 7.3 Resultados e Discussão

Nas figuras 7.2 e 7.3 são mostradas as seções de choque diferenciais para o espalhamento elástico de elétrons por moléculas de SF<sub>4</sub>. Na figura 7.2 são mostradas as seções de choque para as energias do elétron incidente de 2,5, 4,5, 6,5 e 8,5 eV. Estas são energias baixas, para as quais existe uma diferença perceptível entre os resultados nas aproximações SE e SEP. Na figura 7.3 são mostradas as seções de choque diferenciais para as energias do elétron incidente de 10, 12, 15 e 20 eV. Neste regime de energias maiores, as diferenças entre os resultados nas aproximações SE e SEP tendem a diminuir. Assim para energias maiores que 10 eV ambas as aproximações tornam-se equivalentes.

A inclusão dos efeitos associados ao dipolo permanente da molécula se faz através do procedimento *Born closure* em ambas as aproximações. Foram usados os seguintes valores de  $\ell_{smc}$  para cada energia: 2,5 eV SE com  $\ell_{smc} = 2$ , SEP com  $\ell_{smc} = 3$ ; 4,5 eV com  $\ell_{smc} = 3$ , SEP com  $\ell_{smc} = 3$ ; 6,5 eV com  $\ell_{smc} = 4$ , SEP com  $\ell_{smc} = 4$ ; para 8,5, 10, 12, 15 e 20 eV foi usado  $\ell_{smc} = 5$  tanto na aproximação SE como SEP. As seções de choque diferenciais com *Born closure* diferem das sem este procedimento nas regiões angulares inferiores a 20° [31], como é observado nas figuras 7.2 e 7.3. O aumento nas seções de choque diferenciais com *Born closure* para pequenos ângulos, mostra um comportamento que é verificado experimentalmente e é característico do espalhamento de elétrons por moléculas que possuem momento de dipolo elétrico permanente.

A seção de choque total obtida experimentalmente por Szmytkowski *et al.* [4], é comparada com a seção de choque integral elástica calculada nas aproximações SE e SEP. Não é esperado acordo quantitativo, mas apenas qualitativo nesta comparação, pois a seção de choque total contém informações sobre os processos elásticos e inelásticos de espalhamento. A seção de choque aqui calculada considera apenas os processos elásticos de espalhamento. No entanto é esperado acordo qualitativo em relação as estruturas que aparecem em ambas as seções de choque.

A seção de choque integral elástica calculada apresenta certas estruturas, as quais são mostradas na figura 7.4. A decomposição por simetrias desta seção de choque,



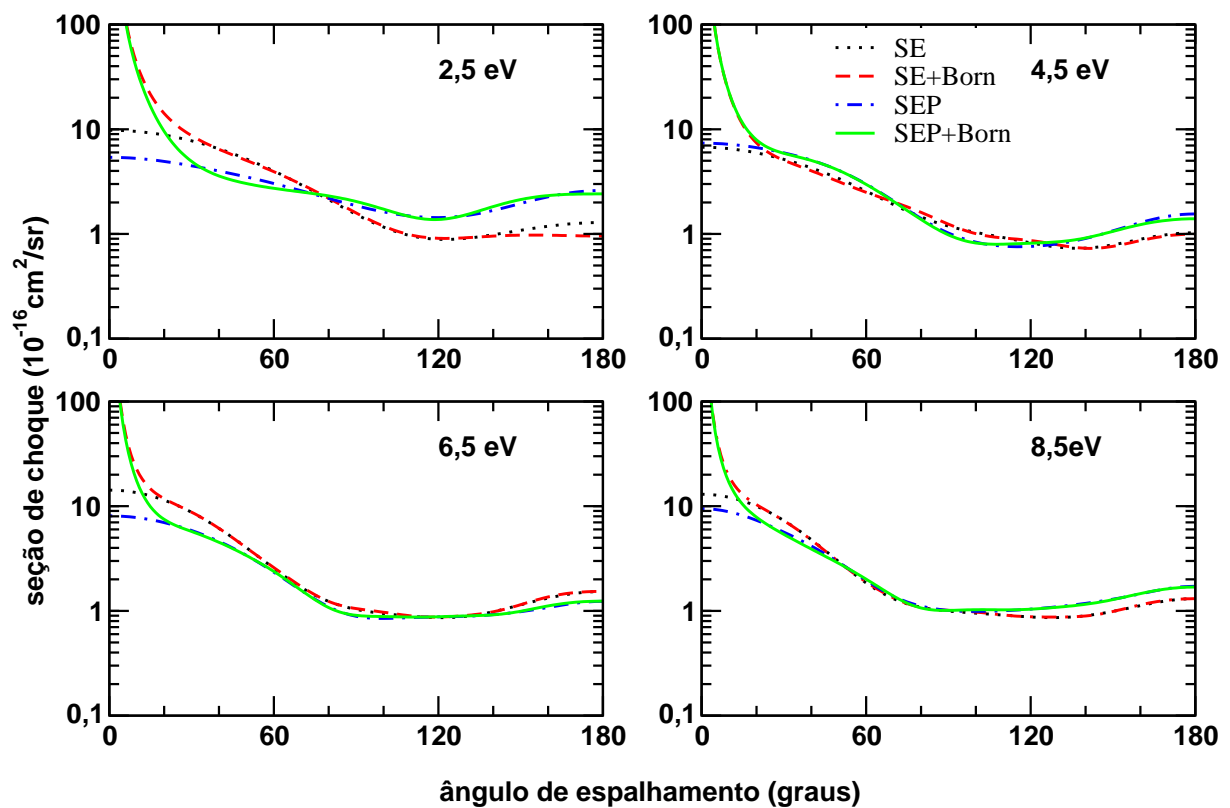


Figura 7.2: Seções de choque diferenciais para a molécula de tetrafluoreto de enxofre para as energias do elétron incidente de 2,5, 4,5, 6,5 e 8,5 eV. Linha pontuada em preto: aproximação SE sem *Born closure*; linha tracejada em vermelho aproximação SE com *Born closure*; linha pontuada e tracejada em azul aproximação SEP sem *Born closure*; linha cheia em verde aproximação SEP com *Born closure*.

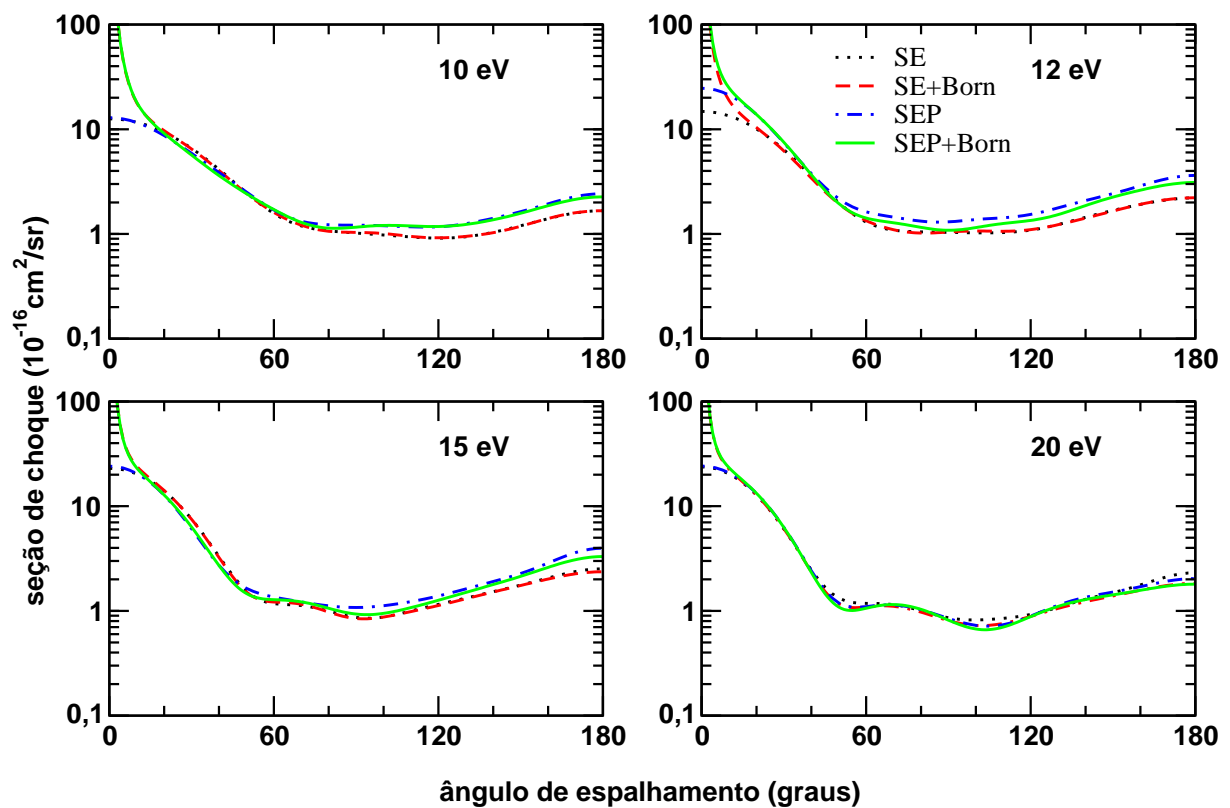


Figura 7.3: Seções de choque diferenciais para a molécula de tetrafluoreto de enxofre para as energias do elétron incidente de 10, 12, 15 e 20 eV. Linha pontuada em preto: aproximação SE sem *Born closure*; linha tracejada em vermelho aproximação SE com *Born closure*; linha pontuada e tracejada em azul aproximação SEP sem *Born closure*; linha cheia em verde aproximação SEP com *Born closure*.

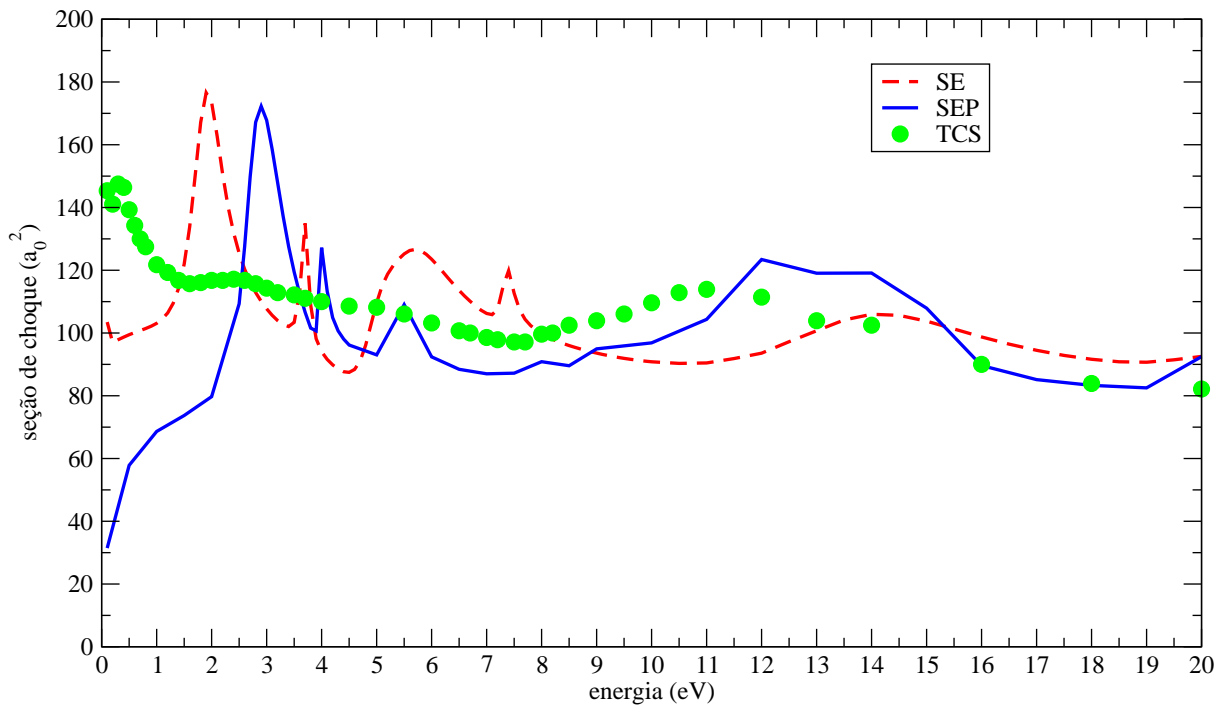


Figura 7.4: Seção de choque integral elástica nas aproximações estático-troca (SE), linha vermelha tracejada, e estático-troca mais polarização (SEP), linha azul contínua. Círculos verdes representam à seção de choque total (TCS) medida por Szmytkowski *et al.* [4].

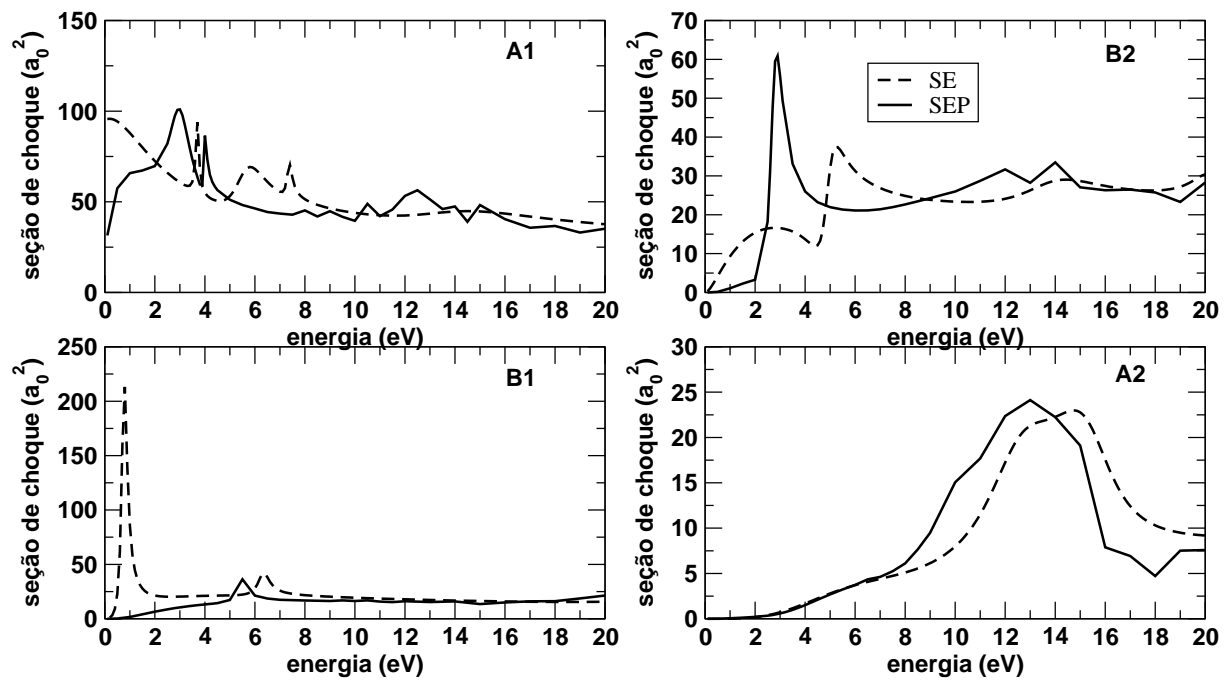


Figura 7.5: Decomposição por simetrias da seção de choque integral elástica para a molécula de  $\text{SF}_4$  na aproximação SE, linha tracejada e, aproximação SEP, linha contínua. Desta forma cada estrutura da seção de choque é associada a uma simetria.

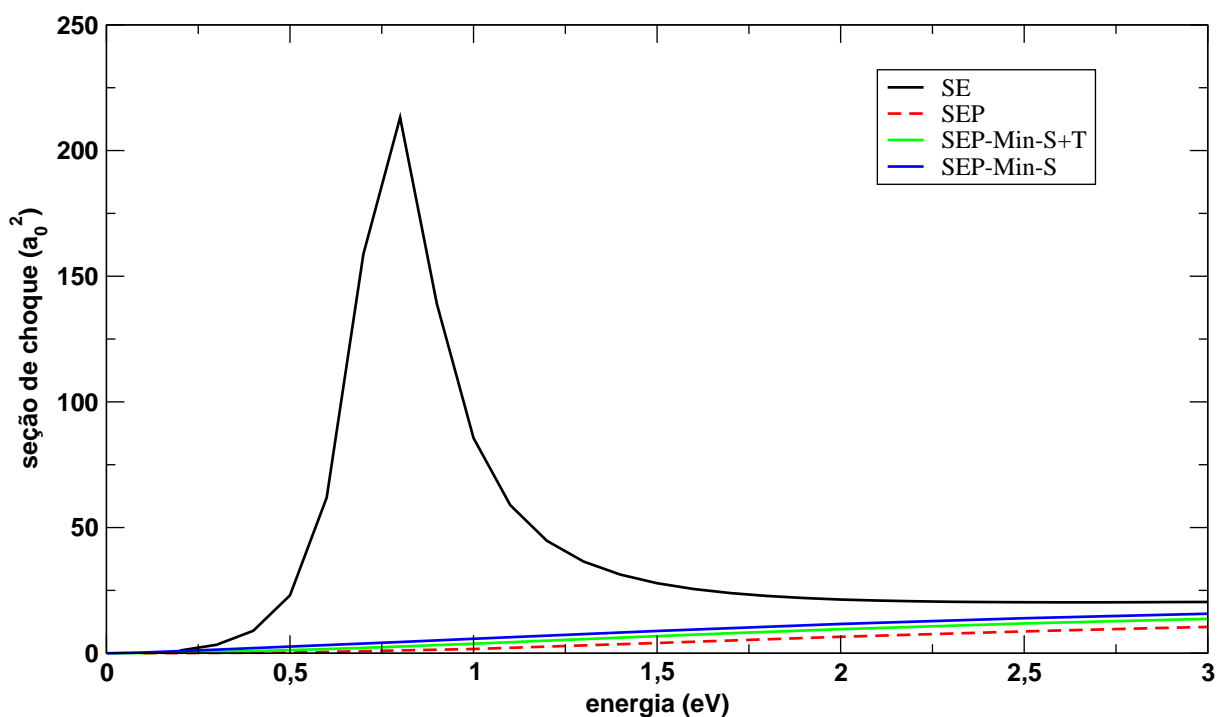


Figura 7.6: Seção de choque integral elástica para a simetria  $B_1$  da molécula de  $\text{SF}_4$  nas aproximações SE, linha cheia preta, SEP linha vermelha tracejada. A linha cheia em verde corresponde ao cálculo SEP com base mínima considerando singletos e tripletos (SEP-Min-S+T), a linha cheia em azul corresponde ao cálculo SEP considerando somente singletos (SEP-Min-S+T).

dentro do grupo de ponto  $C_{2v}$  é mostrada na figura 7.5. A partir desta decomposição verifica-se que a primeira estrutura que aparece na seção de choque em torno de 1,8 eV tem origem na simetria  $B_1$ ; em torno de 3,5 eV aparece uma estrutura estreita em energia proveniente da simetria  $A_1$ ; ao redor de 5,6 eV existe uma estrutura que é a combinação de estruturas das simetrias  $A_1$  e  $B_2$ ; em 7,5 eV surge uma estrutura estreita em energia vinda da simetria  $A_1$ ; a próxima estrutura em torno de 14 eV é uma superposição de uma estrutura destacada da simetria  $A_2$  com outra mais suave da simetria  $B_2$ .

As estruturas estreitas em energia da simetria  $A_1$  são consideradas espúrias, pois mudam de posição e magnitude com a retirada de certas configurações segundo o processo descrito em [59]. O mesmo argumento é usado para identificar como estrutura espúria a que aparece em torno de 5,5 eV na simetria  $B_1$ .

Na aproximação SE para a simetria  $A_1$  existe uma ressonância em torno de 5,6 eV, nesta mesma energia existe uma ressonância da simetria  $B_2$ , de tal forma que ambas se superpõem para formar uma estrutura na seção de choque integral elástica. A inclusão dos efeitos de polarização (SEP) move a ressonância da simetria  $A_1$  de cerca de 5,6 para ao redor de 2,8 eV. No caso da simetria  $B_2$  a inclusão de polarização move a ressonância de cerca de 5,6 para ao redor de 2,8 eV. Desta forma no cálculo com polarização existe uma estrutura que é a combinação destas duas ao redor de 2,8 eV. Na seção de choque total existe uma estrutura suave ao redor de 2,4 eV, sendo esta caracterizada como a combinação das duas ressonâncias citadas. A estrutura da simetria  $A_1$  considerada espúria move-se de cerca de 7,2 eV para cerca de 4 eV com os efeitos de polarização.

Existe na seção de choque total uma estrutura suave ao redor de 11 eV. Esta foi caracterizada com sendo proveniente da simetria  $A_2$ . Nos cálculos na aproximação SE ela aparece ao redor de 14 eV e na aproximação SEP, desloca-se para cerca de 12 eV.

Uma forma de estimar a energia na qual deve existir a ressonância em mais baixa energia é através de uma expressão semi-empírica obtida através do teorema de Koopmans [48], o qual é citado na seção 2.5. Através deste é possível obter a expressão 7.1 para a energia em eV, em que se situa a ressonância [49], onde  $\varepsilon$  é a energia, em eV, do primeiro orbital virtual (*Virtual Orbital*-VO) ou LUMO.

$$E_r = (\varepsilon - 2, 33)/1, 31 \quad (7.1)$$

Cálculos de estrutura eletrônica usando o software GAMESS foram realizados no intuito de auxiliar a interpretação dos resultados obtidos. Seguindo o procedimento de Allan *et al.* [24] foi realizado um cálculo de estrutura eletrônica usando como base 6-31G\*. Neste cálculo o primeiro VO é da simetria B<sub>1</sub> e possui energia igual a 2,6185 eV. Isto indica que a ressonância deve aparecer em torno de 0,2 eV. Existe na seção de choque total uma estrutura ao redor de 0,3 eV, a qual pode estar associada a este orbital.

Partindo dessa análise pretende-se discutir o que ocorre na simetria B<sub>1</sub>, pois existe uma estrutura ao redor de 1 eV na aproximação SE, a qual desaparece com a inclusão dos efeitos de polarização (SEP), figura 7.5. Existe na literatura um caso semelhante para a molécula de CS<sub>2</sub>, onde uma estrutura que aparece no cálculo estático-troca, desaparece nos cálculos com polarização [51]. A estrutura em questão não aparece nos resultados experimentais e concluiu-se que a ressonância trata-se de um estado ligado que não é adequadamente descrito na aproximação estático-troca. Outra possibilidade é a de que a estrutura que aparece no cálculo estático-troca é realmente física, porém o fato de a função de onda de espalhamento ser correlacionada, por ser composta de configurações que são excitações simples do tipo buraco-partícula e o alvo não ser correlacionado, faz com que esta não apareça nos cálculos com polarização. Dada à diferença da descrição do espalhamento com a descrição do alvo, pode ocorrer uma supercorrelação, fato que pode levar a este tipo de resultado.

Com a intenção de analisar a última possibilidade, foi realizado um cálculo na aproximação SEP, onde a polarização é descrita através de uma "base mínima" de excitações simples do tipo buraco-partícula. Para tal são feitas as excitações que preservam a simetria do estado fundamental da molécula, sendo elas: A<sub>1</sub> → A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub> → B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> → B<sub>2</sub> e A<sub>2</sub> → A<sub>2</sub>, e é usado apenas o primeiro MVO como orbital de espalhamento. Isto resulta em 1492 configurações quando considerando singletos e tripletos e, 766 configurações considerando somente singletos. Este cálculo não deve ser supercorrelacionado, de tal forma que se a estrutura desaparece por este problema, ela deveria estar presente neste resultado.

Acontece porém que não há sinal da estrutura neste cálculo, indicando que provavelmente não existe problema de supercorrelação, este resultado é mostrado junto com o cálculo SE e SEP na figura 7.6. Este fato só pode ser verificado com certeza perante a realização de um cálculo no qual o alvo e o espalhamento seja correlacionados. Esta estrutura está associada ao processo de dissociação da molécula de  $\text{SF}_4$  tendo como produto  $\text{F}^-$ , como verificado por Wan *et. al* [58] , os quais a encontram ao redor de 0,4 eV em medidas experimentais.

## 7.4 Conclusões

Para a molécula de tetrafluoreto de enxofre,  $\text{SF}_4$ , existe o resultado experimental para a seção de choque total, neste existe uma estrutura em torno de 0,3 eV, outra ao redor de 2,6 eV e outra próxima de 11 eV. Este resultado experimental foi aqui caracterizado: a primeira estrutura, ao redor de 0,3 eV, não aparece nos cálculos; a segunda, ao redor de 2,6 eV, foi caracterizada como sendo a superposição de duas ressonâncias advindas das simetrias  $A_1$  e  $B_2$ ; a estrutura em torno de 11,0 eV mostrou-se ser proveniente da simetria  $A_2$ . Desta forma, em energias menores que 20 eV, foi obtido acordo qualitativo entre a seção de choque total obtida por Szmytkowski [4] e a seção de choque integral elástica aqui calculada.



# Capítulo 8

## Conclusão

Foram calculadas seções de choque para o espalhamento elástico de elétrons de baixa energia por moléculas de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), óxido de etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ), trímero de carbono ( $\text{C}_3$ ) e tetrafluoreto de enxofre ( $\text{SF}_4$ ). Estes cálculos foram realizados nas aproximações estático-troca e estático-troca mais polarização. A estrutura eletrônica destas moléculas foi descrita pelo método de Hartree-Fock-Roothaan (HFR) e os cálculos de espalhamento foram realizados usando o método de Schwinger Multicanal com Pseudopotenciais (SMCPP).

Para a molécula de ácido acético,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , foi encontrada uma ressonância  $\pi^*$  em 1,7 eV, advinda da simetria  $A''$ . Esta ressonância está associada ao início do processo de dissociação pelo elétron aprisionado, o qual faz com que a molécula de ácido acético fragmente-se em  $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}$ . Estudos experimentais mostram que este processo ocorre em 1,5 eV, estando portanto de acordo com o resultado aqui obtido. Como não existem outros resultados teóricos ou experimentais para fins de comparação, as seções de choque diferenciais para as energias de 5 e 10 eV aqui calculadas foram comparadas com os resultados experimentais para o ácido fórmico ( $\text{HCOOH}$ ), obtendo acordo qualitativo. A análise dos orbitais responsáveis pela ressonância nas moléculas de ácido fórmico, ácido acético e ácido trifluoracético mostra que o processo de DEA é iniciado

de forma semelhante para as três moléculas, através de uma ressonância  $\pi^*$  advinda da simetria  $A''$ . Os resultados deste trabalho foram publicados na *Physical Review A* **79** 022706 (2009), artigo que se encontra no apêndice.

Para a molécula de óxido de etileno,  $C_2H_4O$ , existe o resultado experimental para a seção de choque total (*Total Cross Section* -TCS), neste existe uma estrutura em torno de 4,5 eV. Este resultado experimental foi aqui caracterizado, de forma que a estrutura que aparece na seção de choque total é oriunda de uma ressonância  $\sigma^*$  advinda da simetria  $B_2$ . A outra ressonância apontada por Allan *et al.* ao redor de 2,7 eV e, Szmytkowski *et al.* ao redor de 3,0 eV não foi encontrada nos cálculos aqui realizados. Desta forma, para o intervalo de energia de 0,7 até 20 eV, foi obtido acordo qualitativo entre a seção de choque total obtida por Szmytkowski *et al.* e a seção de choque integral elástica aqui calculada. Os resultados deste trabalho foram submetidos para publicação na revista *Physical Review A*.

Para o trímero de carbono,  $C_3$ , existe um cálculo teórico realizado por Munjal *et al.*, para a seção de choque integral elástica na aproximação estático-troca. Este resultado mostra a existência de uma estrutura ao redor de 7,5 eV. Este resultado foi aqui reproduzido, obtendo-se acordo qualitativo e quantitativo. A estrutura foi caracterizada como sendo uma ressonância advinda da simetria  $\Pi_g$ . A inclusão dos efeitos de polarização moveu esta estrutura para cerca de 5,5 eV. Também devido à inclusão dos efeitos de polarização, foi encontrado um mínimo de Ramsauer-Townsend ao redor de 0,55 eV na simetria  $\Sigma_g$ . Estes resultados são de importância significativa, pois dado o caráter de radical do  $C_3$ , o qual é altamente reativo, impede a realização de estudos experimentais.

Para a molécula de tetrafluoreto de enxofre,  $SF_4$ , existe o resultado experimental para a seção de choque total, neste existe uma estrutura em torno de 0,3 eV, outra ao redor de 2,6 eV e outra próxima de 11 eV. Este resultado experimental foi aqui caracterizado, a primeira estrutura, ao redor de 0,3 eV, não aparece nos cálculos aqui realizados; a segunda, ao redor de 2,6 eV, foi caracterizada como sendo a superposição de uma ressonância advinda da simetria  $A_1$  e outra ressonância oriunda da simetria  $B_2$ ; a

estrutura em torno de 11 eV mostrou-se ser proveniente da simetria  $A_2$ . Desta forma, em energias menores que 20 eV, foi obtido acordo qualitativo entre a seção de choque total obtida por Szmytkowski *et al.* e a seção de choque integral elástica aqui calculada.

Portanto para o ácido acético os cálculos aqui apresentados são inéditos. Para o óxido de etileno este é o primeiro cálculo teórico com o intuito de caracterizar o resultado experimental existente. O trímero de carbono, nos cálculos com efeitos de polarização, revelou a existência de um mínimo de Ramsauer-Townsend, o qual é inédito. A caracterização do resultado experimental para a molécula de tetrafluoreto de enxofre também é inédita.

Como trabalhos futuros pretende-se estudar o espalhamento de pósitrons por moléculas de ácido acético e ácido trifluoracético. Também pretende-se realizar cálculos de espalhamento de elétrons e pósitrons pelo dímero de ácido fórmico e dímero de ácido fórmico e água.

# Bibliografia

- [1] LIEBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A. J. **Principles of Plasma Discharge and Materials Processing**, John Wiley and Sons, 1994.
- [2] LOPES, A. do R. Dissertação de Mestrado: Espalhamento Elástico de Elétrons por Isômeros de  $C_3H_4$ ,  $C_4H_6$ ,  $C_4H_8$  e  $C_4H_{10}$ , Unicamp 2004.
- [3] SZMYTKOWSKI, C.; DOMARACKA, A.; MOZEJKO, P.; PTASINSKA-DENGA, E. Electron collisions with ethylene oxide molecules. **Journal of Physics B: Atomic Molecular and Optical Physics** 41, 2008, p. 65204.
- [4] SZMYTKOWSKI, C.; DOMARACKA, A.; MOZEJKO, P.; PTASINSKA-DENGA, E.; KWITNEWSKI, S. Electron scattering by sulfur tetrafluoride ( $SF_4$ ) molecules. **Journal of Physics B: Atomic Molecular and Optical Physics**, 38, 2005, p. 745.
- [5] MUNJAL, H.; BALUJA, K. L. Elastic and excitation process of electron impact on  $C_3$  using the R-matrix method. **Journal of Physics B: Atomic Molecular and Optical Physics**, 39, 2006, p. 3185-3198.
- [6] BOUDAÏFFA, B.; CLOUTIER, P.; HUNTING, D.; HUELS, M. A.; SANCHE, L. Resonant Formation of DNA Strand Breaks by Low-Energy. **Science** 287, 2000, p. 1658.
- [7] SANCHE, L. Low energy electron-driven damage in biomolecules. **The European Physical Journal D** 35, 2005, p. 367.

- [8] DOUGLAS, A. E. **Astrophysical Journal** 114, p. 466, 1951.
- [9] JOACHAIN, C. J. **Quantum Collision Theory**, North-Holland Physics Publishing, 1975.
- [10] ROOHTAAN, C. C. J. New Developments in Molecular Orbital Theory. **Review of Modern Physics** 23, 1951, p. 69.
- [11] SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Eletronic Structure Theory**, Dover Publications, 1996. caps. 2, 3 e 4.
- [12] BETTEGA, M. H. F. Tese de Doutorado: Espalhamento de Elétrons por Moléculas através de Pseudopotenciais *Local Density*, Unicamp 1993.
- [13] POLICASTRO, A. P. Dissertação de Mestrado: Espalhamento Elástico de Elétrons de Baixa Energia por CF<sub>4</sub>, CCl<sub>4</sub>, SiCl<sub>4</sub>, SiBr<sub>4</sub> e SiI<sub>4</sub>, Unicamp, 1994.
- [14] TAKATSUKA, K; MCKOY, V. Extension of the Schwinger variational principle beyond the static-exchange approximation. **Physical Review A** 24, 1981, p. 2473.
- [15] TAKATSUKA, K; MCKOY, V. Theory of electronically inelastic scattering of electrons by molecules. **Physical Review A** 30, 1984, p. 1734.
- [16] LIMA, M. A. P.; BRESCANSIN, A. J. R.; WINSTEAD, C.; MCKOY, V. Applications of the Schwinger multichannel method to electron-molecule collisions. **Physical Review A** 41, 1990, p. 327.
- [17] BETTEGA, M. H. F.; FERREIRA, L. G.; LIMA, M. A. P. Transferability of local-density norm-conserving pseudopotentials to electron-molecule-collision calculations. **Physical Review A** 47, 1993, p. 1111.
- [18] BACHELET, G. B.; HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M. Pseudopotentials that work: From H to Pu. **Physical Review B**, 26, 1982, p. 4199.

- [19] PELC, A.; SAILER, W.; SCHEIER, P.; MANSON, N. J.; ILLENBERGER, E.; MÄRK, T. D. Electron attachment to simple organic acids. **Vacuum** 70, 2003, p. 429.
- [20] PELC, A.; SAILER, W.; SCHEIER, P.; MÄRK, T. D. Generation of (M-H)<sup>-</sup> ions by dissociative electron attachment to simple organic acids M. **Vacuum** 78, 2005, p. 631.
- [21] SAILER, W.; PELC, A.; PROBST, M.; LIMTRAKUL, J.; SCHEIER, P.; ILLENBERGER, E.; MÄRK, T. D. Dissociative electron attachment to acetic acid (CH<sub>3</sub>COOH). **Chemical Physics Letters** 378, 2003, p. 250.
- [22] PRABHUDESAI, V. S.; NANDI, D.; KELKAR, A. H.; KRISHNAKUMAR, E. Functional group dependent dissociative electron attachment to simple organic molecules. **The Journal of Chemical Physics** 128, 2008, p. 154309.
- [23] RESCIGNO, T. N.; TREVISAN, C. S.; OREL, A. E. Dynamics of Low-Energy Electron attachment to Formic Acid. **Physical Review Letters** 96, 2006, p. 213201.
- [24] ALLAN, M.; ANDRIC, L.  $\sigma^*$  resonances in electron impact-induced vibrational excitation of *n*-propane, cyclopropane, ethylene oxide, cyclopentane, and cyclohexane. **Journal of Chemical Physics** 105, 1996, p. 3559
- [25] MAKOCHEKANWA, C.; KATO, H.; HOSHINO, M.; TANAKA, H.; KUBO, H.; BETTEGA, M. H. F.; LOPES, A. R.; LIMA, M. A. P.; FERREIRA, L. G. Experimental and theoretical elastic cross sections for electron collisions with the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> isomers. **Journal of Chemical Physics** 124, 2006, p. 024323.
- [26] CHRISTOPHORU, L. G.; OLTHOFF, J.K. Electron Interactions With SF<sub>6</sub>. **Journal of Physical and Chemical Reference Data** 29, 2000, p. 267.
- [27] CHO, H.; GULLEY, R. J.; BUCKMAN, S. J. Elastic electron scattering from sulfur hexafluoride. **Journal of Physics B: Atomic Molecular and Optical Physics** 33, 2000, p. 309.

- [28] CHO, H.; GULLEY, R. J.; TRANTHAN, K. W.; UHLMANN, L. J.; DEDMAN C. J.; BUCKMAN, S. J. **Journal of Physics B: Atomic Molecular and Optical Physics** 33, 2000, p. 3351.
- [29] GIANTURCO, F. A.; LUCHESE, R. R.; SANNA, N. On the scattering of low-energy electrons by sulphur hexafluoride. **Journal of Chemical Physics** 102, 1995, p. 5743.
- [30] GIANTURCO, F. A.; LUCHESE, R. R. **Journal of Chemical Physics** 114, 2001, p. 3429.
- [31] KHAKOO, M. A.; BLUMER, J.; KEANE, K.; CAMPBELL, C.; SILVA, H.; LOPES, M. C. A.; WINSTEAD, C.; MCKOY, V.; DA COSTA, R. F.; FERREIRA, L. G.; LIMA, M. A. P.; BETTEGA, M. H. F. Low-energy electron scattering from methanol and ethanol. **Physical Review A** 77, 2008, p. 042705.
- [32] BOHR, N. **Sobre a constituição de átomos e moléculas**, 3<sup>a</sup> ed., Fundação Calouste Gulbenkian, 1963.
- [33] MARTINS, J. B. **A história do átomo: de Demócrito aos quarks**, 1<sup>a</sup> ed., Editora Ciência Moderna, Rio de Janeiro, 2001.
- [34] VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional**, Livraria da Física, 2004. caps. 3 e 5.
- [35] LEVINE, I. N. **Physical Chemistry**, 4<sup>a</sup> ed., Mc Graw-Hill, 1995, cap. 21.
- [36] BODE, B. M.; GORDON, M. S. MacMolPlt: A graphical user interface for GAMESS. **Journal of Molecular Graphics and Modeling**, 16, 1998, p. 133-138.
- [37] BETTEGA, M. H. F.; NATALENSE, A. P. P.; LIMA, M. A. P.; FERREIRA, L. G. Note on the Generation of Gaussian Bases for Pseudopotential Calculations. **International Journal of Quantum Chemistry**, 60, 1996, p. 821.
- [38] BOYS, S. F. **Proceedings of Royal Society A**, 200, 1950, p. 542.

- [39] BOYS, S. F. The integral formulae for the variational solution of the molecular many-electron wave equation in terms of Gaussian functions with direct electronic correlation. **Proceedings of the Royal Society A**, 258, 1960, p. 402.
- [40] SCHMIDT, M. W.; BALDRIDGE, K. K.; BOATZ, J. A.; ELBERT, S. T.; GORDON, M. S.; JENSEN, J. H.; KOSESKI, S.; MATSUNAGA, N.; NGUYEN, K. A.; SU, S. J.; WINDUS, T. L.; DUPUIS M.; MONTGOMERY, J. A. GAMESS: General Atomic and Molecular Eletronic Structures Systems. **Journal of Computational Chemistry** 14, 1993, p. 1347.
- [41] BAUSCHLICHER, C. W. The construction of modified virtual orbitals (MVO's) wich are suited for configuration interaction calculations. **Journal of Chemical Physics**, 72, 1980, p. 880.
- [42] HUNT, W. J.; GODDARD III, W. A. Excited States of H<sub>2</sub>O using improved virtual orbitals. **Chemical Physics Letters** 3, 1969, p.414.
- [43] VARELLA, M. T. do N. O Método Multicanal de Schwinger Aplicado ao Espalhamento de Elétrons I: Aspectos Formais. **Revista Physicae**, 1, 2000, p. 45.
- [44] DUNNING JR, T. H. Gaussian Basis Functions for Use in Molecular Calculations. I. Contraction of (9s5p) Atomic Basis Sets for the First-Row Atoms. **Journal of Chemical Physics** 53, 1970, p. 2823.
- [45] VIZCAINO, V.; JELISAVCIC, M.; SULLIVAN, J. P.; BUCKMAN, S. J. Elastic electron scattering from formic acid (HCOOH): absolute differential cross-sections. **New Journal of Physics** 8, 2006.
- [46] Computational Chemistry Comparison and Benchmark Data Base < *http* : *//cccbdb.nist.gov/* >. Acesso em: 19/11/2008.
- [47] ORDEN, A. V.; SAYKALLY, R. J. Small Carbon Clusters: Spectroscopy, Structure, and Energetics. **Chemical Reviews** 98, 1998, p. 2313.
- [48] KOOPMANS, T. **Physica** 104, 1934, p.1.



- [49] CHEN, D.; GALLUP, G. A. The relationship of the virtual orbitals of self-consistent-field theory to temporary negative ions in electron scattering from molecules. **Journal of Chemical Physics** 93, 1990, p. 8893.
- [50] MCCLELLAN, P. P. Manufacture and Uses of Ethylene Oxide and Ethylene Glycol. **Industrial Engineering Chemistry** 42, 1950, p. 2402.
- [51] BETTEGA, M. H. F. Low-energy electron scattering by CS<sub>2</sub> molecules. **Australian Journal of Physics** 53, 2000, p. 785.
- [52] SAKURAI, J. J. **Modern Quantum Mechanics**, Second Edition, Addison-Wesley Publishing Company (1995).
- [53] GELTMAN, S. **Topics in Atomic Collision Theory**, Academic Press, New York (1969).
- [54] LIMA, M. A. P.; BRESCANSIN, L.M.; DA SILVA, A. J. R.; WINSTEAD, C.; MCKOY, V. Applications of the Schwinger multichannel method to electron-molecule collisions. **Physical Review A** 41, 1990, p. 327.
- [55] PRESS, W. H.; TEUKOLSKY, S. A.; FLANNERY, B. P.; VETTERLING, W. T. **Numerical Recipes**. Cambridge University Press, Cambridge (1988).
- [56] HUZINAGA, S.; ARNAU, C. Virtual Orbital in Hartree-Fock Theory **Physical Review A** 5, 1970, p. 1285.
- [57] BETTEGA, M. H. F. Low-energy electron collisions with formic acid. **Physical Review A** 74, 2006, p. 054701.
- [58] WAN, H. X.; MOORE, J. H.; OLTHOFF, J. K.; VAN BRUNT, R. J. Electron Scattering and Dissociative Attachment by SF<sub>6</sub> and Its Electrical-Discharge By-products. **Plasma Chemistry and Plasma Processing** 13, 1991, p. 1.
- [59] CARVALHO, C. R. C; VARELLA, M. T. do N.; da Silva, E. P.; GERMANO, J. S. E.; LIMA, M. A. P. Progress with the Schwinger Multichannel Method in positron-

molecule scattering. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B** 171, 2000.

- [60] BETTEGA, M. H. F.; WINSTEAD, C; MCKOY, V Low-energy electron scattering by  $\text{N}_2\text{O}$ . **Physical Review A** 74, 2006, p. 22711.
- [61] YARKONY, D. Diabolical conical intersections. **Review of Modern Physics** 68, 1996, p. 985.
- [62] SUIUKI, F. T. Diabatic and Adiabatic Representations for Atomic Collision Problems. **Physical Review** 179, 1969, p. 111.
- [63] CHAUDHURI, P.; VARELLA, M. T. do N.; DE CARVALHO, C. R. C.; LIMA, M. A. P. Eletronic excitation of  $\text{N}_2$  by positron impact. **Physical Review A** 69, 2004, p. 042703.

# Apêndice

## Produção Científica

Neste apêndice é apresentado o artigo *Low-energy electron collisions with acetic acid*, publicado na *Physical Review A* **79**, 022706 (2009).

DOI: 10.1103/PhysRevA.79.022706

# Low-energy electron collisions with acetic acid

T. C. Freitas,<sup>1,\*</sup> M. T. do N. Varella,<sup>2,†</sup> R. F. da Costa,<sup>2,‡</sup> M. A. P. Lima,<sup>3,4,§</sup> and M. H. F. Bettega<sup>1,||</sup>

<sup>1</sup>*Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, Caixa Postal 19044, 81531-990 Curitiba, Paraná, Brazil*

<sup>2</sup>*Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Rua Santa Adélia, 166, 09210-170 Santo André, São Paulo, Brazil*

<sup>3</sup>*Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6165, 13083-970 Campinas, São Paulo, Brazil*

<sup>4</sup>*Centro de Ciência e Tecnologia do Bioetanol CTBE, Caixa Postal 6170, 13083-970 Campinas, São Paulo, Brazil*

(Received 21 October 2008; published 18 February 2009)

We present cross sections for elastic collisions of low-energy electrons with acetic acid. We employed the Schwinger multichannel method with pseudopotentials in the static-exchange and static-exchange plus polarization approximations, for energies ranging from 0.1 to 10 eV. We found a  $\pi^*$  shape resonance around 1.7 eV, corresponding to the  $A''$  symmetry of the  $C_s$  group. This resonant state was assigned to the experimental dissociative electron attachment peak at 1.7 eV yielding  $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}$ . We also performed a series of electronic structure calculations using a small basis set for acetic, formic, and trifluoroacetic acids, which exhibit a similar behavior with respect to the dissociative electron attachment. We believe that hydrogen elimination triggered off by electron capture into a  $\pi^*$  resonance could be a general property of carboxylic acids.

DOI: [10.1103/PhysRevA.79.022706](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.79.022706)

PACS number(s): 34.80.Bm, 34.80.Gs

## I. INTRODUCTION

After the discovery by Boudaïffa *et al.* [1,2] that secondary electrons, which are produced by the ionizing radiation, are responsible for single- and double-strand breaks in DNA, studies of electron collisions with biological molecules became an important subject. DNA is a complex system and therefore studies of electron collisions with smaller biological systems (acids, alcohols, hydrocarbons, DNA building blocks) can provide information which help in understanding the behavior of DNA under interactions with slow electrons.

Among the simplest organic molecules we can cite formic ( $\text{HCOOH}$ ) and acetic ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) acids. Regarding interactions with slow electrons, formic acid has received more attention than acetic acid. Electron collisions with formic acid have been investigated both experimentally [3–6] and theoretically [7–11]. These studies reported a shape resonance around 1.9 eV which is responsible for the dissociative electron attachment (DEA) of formic acid yielding  $\text{HCOO}^-$  and  $\text{H}$  as products. In particular, Rescigno *et al.* [9] elucidated the mechanism for dissociation of the  $\text{O—H}$  bond through the  $\pi^*$  resonance localized on the  $\text{C=O}$  bond. Hydrogen elimination along the  $\text{O—H}$  bond arises from a conical intersection between the  $\pi^*$  ( $A''$ ) anion state and a dissociative ( $A'$ ) anion state, involving symmetric stretch ( $\text{C=O}$ ,  $\text{C—O}$ ) and symmetry breaking (out-of-plane rotation of the  $\text{C—H}$  bond) vibrational modes. The reaction thus takes place in a two-step mechanism, namely, electron capture in the  $\pi^*$  resonance followed by dissociation through a diabatically coupled  $A'$  state.

There are fewer studies concerning electron collisions with acetic acid. Most are experimental studies [3,4,12,13]

and their main focus was in the DEA. Experiments by Pelc *et al.* [3,4], Sailer *et al.* [12], and Prabhudesai *et al.* [13] reported the existence of a shape resonance around 1.5 eV responsible for the DEA yielding  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  and  $\text{H}$  as products. Sailer *et al.* [12] reported another low-energy resonance around 0.75 eV that would be responsible for the DEA yielding  $\text{CH}_2\text{O}_2^-$  and  $\text{CH}_2$  as products. In order to help the interpretation of their results, Sailer *et al.* also performed small basis set electronic structure calculations. Based on the results of these calculations they assigned the 0.75 eV resonance to the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) and the 1.5 eV resonance to the  $\text{LUMO}+1$ . The only theoretical study computed ionization cross sections by electron impact of acetic acid using the binary-encounter-Bethe model [14].

Another acid that resembles formic and acetic acids is the trifluoroacetic acid ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ). Langer *et al.* [15] discussed the DEA to trifluoroacetic acid and they found a resonance at around 1 eV which dissociates  $\text{CF}_3\text{COOH}$  into  $\text{CF}_3\text{COO}^-$  and  $\text{H}$ . The DEA for these three acids seems to be similar since processes are triggered off by a  $\pi^*$  resonance located on the  $\text{C=O}$  bond causing a  $\text{O—H}$  bond breaking.

In the present work we report cross sections for low-energy electron collisions with acetic acid from 0.1 to 10 eV. We employed the Schwinger multichannel method with pseudopotentials in the static exchange and in the static exchange plus polarization approximations. Our main purpose is to investigate the existence of shape resonances at low energies and to assign them to the symmetries of the  $C_s$  group. We also carried out electronic structure calculations using a small basis set for acetic, formic, and trifluoroacetic acids. This procedure is often employed in experimental and theoretical works [12,16] and helps in the characterization of shape resonances orbitals and energies. In the present case, these results would help in the discussion on the  $\pi^*$  resonance of acetic acid.

In Sec. II we discuss our computational procedures. We then present and discuss our results, comparing them with

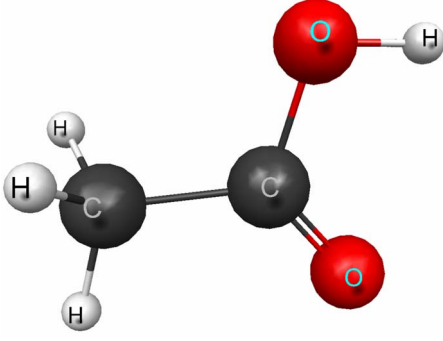
\*tcf03@fisica.ufpr.br

†marcio.varella@ufabc.edu.br

‡romarly.costa@ufabc.edu.br

§maplima@ifi.unicamp.br

||bettega@fisica.ufpr.br

FIG. 1. (Color online) Geometrical structure of  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

available experimental data and with other theoretical results. We end this paper with a brief conclusion.

## II. THEORY

We employed the Schwinger multichannel method (SMC) [17–19] with pseudopotentials [20] to compute the elastic cross sections. Since the SMC method has been described in detail in several publications here we will only discuss the relevant points to the present calculations.

In the SMC method the working expression for the scattering amplitude (in the body frame) is given by

$$f(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\vec{k}_i} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_f} \rangle, \quad (1)$$

where the  $\{\chi_m\}$  represents a basis set of  $(N+1)$ -electron symmetry-adapted Slater determinants [configuration-state functions (CSFs)]. These CSFs are constructed from products of target states with one-particle wave functions. For calculations carried out in the static-exchange approximation, the  $(N+1)$ -electron basis set is constructed as follows:

$$|\chi_m\rangle = \mathcal{A}|\Phi_1\rangle \otimes |\varphi_m\rangle,$$

where  $|\Phi_1\rangle$  is the target ground state (represented by a single  $N$ -electron Slater determinant),  $|\varphi_m\rangle$  is an one-electron function, and  $\mathcal{A}$  is the antisymmetrizer. For calculations carried out in the static-exchange plus polarization approximation, the above set is enlarged by CSFs constructed as

$$|\chi_{mn}\rangle = \mathcal{A}|\Phi_m\rangle \otimes |\varphi_n\rangle,$$

where  $|\Phi_m\rangle$  are  $N$ -electron Slater determinants obtained by single excitations from the occupied (hole) orbitals to a set of unoccupied (particle) orbitals.  $|\varphi_n\rangle$  is also an one-electron function and  $\mathcal{A}$  is the antisymmetrizer.

The  $d_{mn}$  matrix elements are given by

$$d_{mn} = \langle \chi_m | A^{(+)} | \chi_n \rangle, \quad (2)$$

and the  $A^{(+)}$  operator can be written as

$$A^{(+)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_p^{(+)}V + \frac{\hat{H}}{N+1} - \frac{1}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}). \quad (3)$$

In the above equations  $S_{\vec{k}_{i(f)}}$  is an eigenstate of the unperturbed Hamiltonian  $H_0$ , given by the product of a target state

TABLE I. Uncontracted Cartesian Gaussian functions used for carbon and oxygen.

Type	Carbon exponent	Oxygen exponent
$s$	12.49628	16.05878
$s$	2.470286	5.920242
$s$	0.614028	1.034907
$s$	0.184028	0.316843
$s$	0.039982	0.065203
$p$	5.228869	10.14127
$p$	1.592058	2.783023
$p$	0.568612	0.841010
$p$	0.210326	0.232940
$p$	0.072250	0.052211
$d$	0.831084	1.698024
$d$	0.229204	0.455259
$d$	0.075095	0.146894

and a plane wave with momentum  $\vec{k}_{i(f)}$ ;  $V$  is the interaction potential between the incident electron and the target;  $\hat{H} \equiv E - H$  is the total energy of the collision minus the full Hamiltonian of the system, with  $H = H_0 + V$ ;  $P$  is a projection operator onto the open-channel space and  $G_p^{(+)}$  is the free-particle Green's function projected on the  $P$  space.

Our calculations were carried out in the static-exchange (SE) and in the static-exchange plus polarization (SEP) approximations. The ground-state molecular geometry was optimized using the package GAMESS [21] at the second-order Møller-Plesset level (MP2) using a TZV++g(2d,p) basis set in the  $C_s$  point group. The geometrical structure of acetic acid is shown in Fig. 1, generated by McMolPlt [22]. We employed the *norm-conserving* pseudopotentials of Bachelet *et al.* [23] to replace the core electrons of carbon and oxygen. The Cartesian Gaussian functions used to represent the target ground state and the scattering orbitals for carbon and oxygen are shown in Table I and were generated according to Ref. [24]. The basis set for hydrogen shown in Table II consists of the 4s (contracted to 3s) basis set of Dunning [25], augmented with one  $p$ -type function with exponent 0.75.

As discussed above, to take polarization effects into account we considered single excitations from the hole (occupied) orbitals to a set of particle (unoccupied) orbitals. In the present calculations we considered all valence occupied orbitals as hole orbitals. We employed modified virtual orbitals

TABLE II. Cartesian Gaussian functions for H.

Type	Exponent	Coefficient
$s$	13.3615	0.130844
	2.0133	0.921539
	0.4538	1.0
	0.1233	1.0
$p$	0.7500	1.0

(MVOs) [26] to represent particle and scattering orbitals, as proposed by Winstead *et al.* [27]. To generate the MVOs we diagonalized a +4 cationic Fock operator. The MVOs were then orthogonalized to the occupied orbitals. To select the MVOs we used as a cutoff criterion the energies of the MVOs. In the present calculations we considered excitations to MVOs with energies less than  $-6$  hartree. The same set of MVOs were used as scattering orbitals. We considered singlet and triplet coupled excitations and obtained 10147 (doublets) CSFs for  $A'$  symmetry and 9217 (doublets) CSFs for the  $A''$  symmetry.

Acetic acid has a permanent dipole moment. The computed value of 1.99 D agrees well with the experimental value of 1.70 D [28]. To take the long-range character of the dipole interaction into account, our differential cross sections were calculated with the Born closure scheme described in Ref. [29]. The lower partial waves of the scattering amplitude (up to  $\ell_{\text{SMC}}$ ) are described with the SMC approach and the higher ones ( $\ell > \ell_{\text{SMC}}$ ) with the Born approximation for the dipole-moment potential. In the present SE calculations, we used  $\ell_{\text{SMC}}=4$  at 3 eV and  $\ell_{\text{SMC}}=5$  at 5, 7, and 10 eV. In the SEP calculations,  $\ell_{\text{SMC}}=3$  at 3 eV and  $\ell_{\text{SMC}}=4$  at 5 eV, and  $\ell_{\text{SMC}}=5$  at 7 and 10 eV. The  $\ell_{\text{SMC}}$  values were chosen to minimize the difference between the differential cross sections (DCS) obtained with and without the Born correction at large scattering angles ( $\theta > 40^\circ$ ).

To analyze the origin of some structures found in the cross section of the  $A'$  symmetry, we employed a procedure developed by Chaudhuri *et al.* [30], consisting of two steps. The first step is the diagonalization of the operator,

$$\tilde{V} \equiv \frac{1}{2}(PV + VP) + \frac{\bar{H}}{N+1} - \frac{1}{2}(\bar{H}P + P\bar{H}), \quad (4)$$

represented in the basis of the configurations  $\{|\chi_m\rangle\}$ , where  $V$  and  $P$  have been defined and  $\bar{H}$  is the same as  $\hat{H}$ , though calculated at a fixed energy, according to Ref. [30]. Once the eigenvalue problem is solved,  $\tilde{V}|\tilde{\chi}_m\rangle = v_m|\tilde{\chi}_m\rangle$ , the eigenvectors associated with the smallest  $|v_m|$  are removed, and the scattering amplitude is obtained with the reduced  $(N+1)$ -particle trial basis,  $\{|\tilde{\chi}_m\rangle\}$ . This procedure has successfully identified and removed spurious structures arising from numerical linear dependence in scattering basis set.

### III. RESULTS AND DISCUSSION

In Fig. 2 we show the integral cross section for the acetic acid obtained in the SE and SEP approximations. These cross sections display three structures. In order to assign these structures to the corresponding symmetries of the  $C_s$  group, we obtained the symmetry decomposition of the cross sections, shown in Fig. 3. There are two structures belonging to the  $A'$  symmetry and one structure belonging to the  $A''$  symmetry.

In order to investigate the origin of the two structures in the  $A'$  cross section, we performed the numerical analysis described above for the SE cross section; a similar analysis for the SEP cross section would be very time consuming. By diagonalizing the operator in Eq. (4) and gradually removing

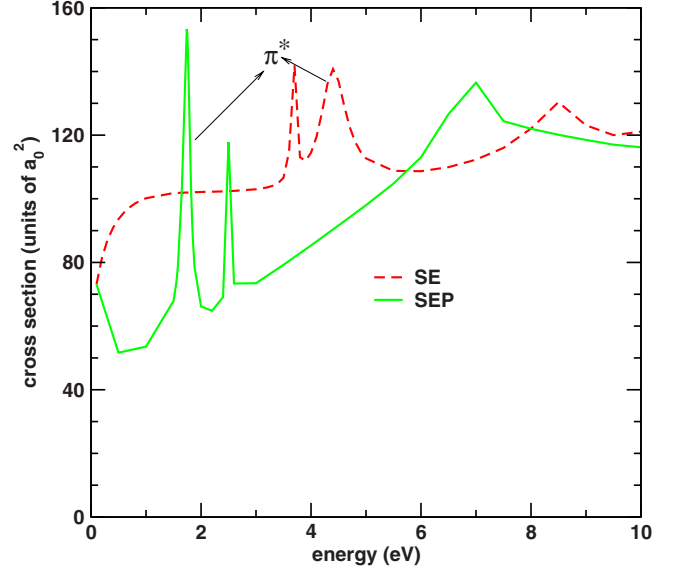


FIG. 2. (Color online) Integral cross section for  $\text{CH}_3\text{COOH}$  in the static-exchange and static-exchange plus polarization approximations. The  $\pi^*$  resonance is indicated by arrows in both cross sections. The other structures are spurious. See text for discussion.

the weakly coupled eigenstates, the structure located around 8.5 eV disappeared. The other structure remained at the same position, though with smaller magnitude. We also found that these two structures are associated with large angular-momentum components;  $\ell=5$  for the structure at lower energy and  $\ell=4$  for the structure at higher energy. In view of these unexpectedly high partial waves and the cross-section

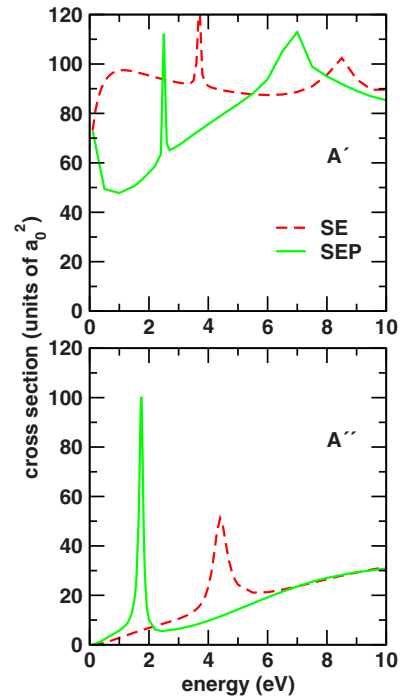


FIG. 3. (Color online) Symmetry decomposition of the integral cross section for  $\text{CH}_3\text{COOH}$  in the static-exchange and static-exchange plus polarization approximations. The two structures belonging to the  $A'$  symmetry are spurious. See text for discussion.

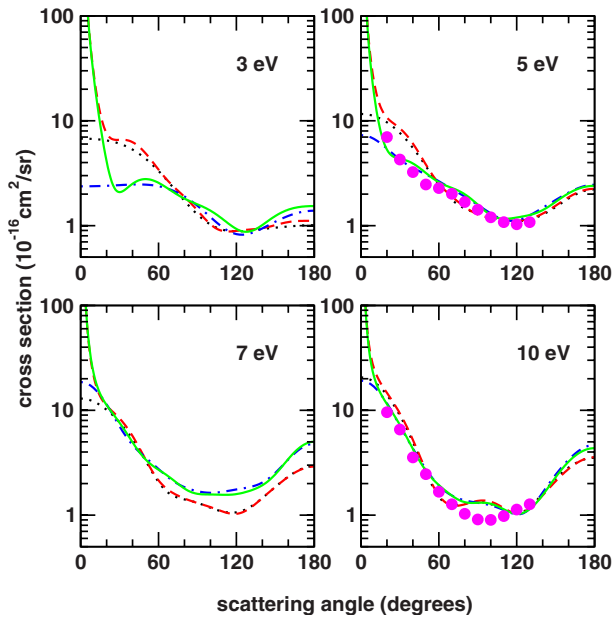


FIG. 4. (Color online) Differential cross sections for acetic acid at 3, 5, 7, and 10 eV. Dotted line (black), SE results without the Born closure; dashed line (red), SE results with the Born closure; dot-dashed line (blue), SEP results without the Born closure; solid line (green), SEP results with the Born closure; circles (magenta), experimental data from Ref. [5] for HCOOH.

behavior upon the removal of singular configurations, we believe these  $A'$  structures are spurious.

In Fig. 4 we show the computed differential cross sections at 3, 5, 7, and 10 eV in the SE and SEP approximations. For both approximations, results obtained with and without the Born correction are shown for comparison purposes. Polarization effects are important at 3, 5, and 7 eV, though SE and SEP results become closer at 10 eV. The long-ranged dipole interaction impacts the differential cross sections at scattering angles below  $\sim 40^\circ$ , as expected. Experimental data of Vizcaino *et al.* [5] for formic acid are also shown in Fig. 4 for comparison, since acetic and formic acid have similar structures,  $R\text{---COOH}$ , with  $R=\text{CH}_3$  and  $R=\text{H}$ , respectively. In general, the calculated cross sections for acetic acid are close to the experimental results for formic acid, suggesting that low-energy electron scattering is dominated by the carboxyl moiety. However, the acetic acid DCS at 10 eV is  $d$ -wave shaped, while formic acid displays a  $p$ -wave pattern; this coupling of higher partial waves could be understood as a fingerprint of the methyl group.

Turning attention to the  $\pi^*$  resonance in the  $A''$  integral cross section (Fig. 3), we note that it shifts from 4.5 eV in the SE approximation to 1.5 eV in the SEP approximation. The

TABLE III. Calculated values for LUMO and LUMO+1 (in hartrees) for acetic, formic, and trifluoroacetic acids.

	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{HCOOH}$	$\text{CF}_3\text{COOH}$
LUMO ( $a''$ )	0.1524	0.1335	0.0801
LUMO+1 ( $a'$ )	0.2083	0.2030	0.1686

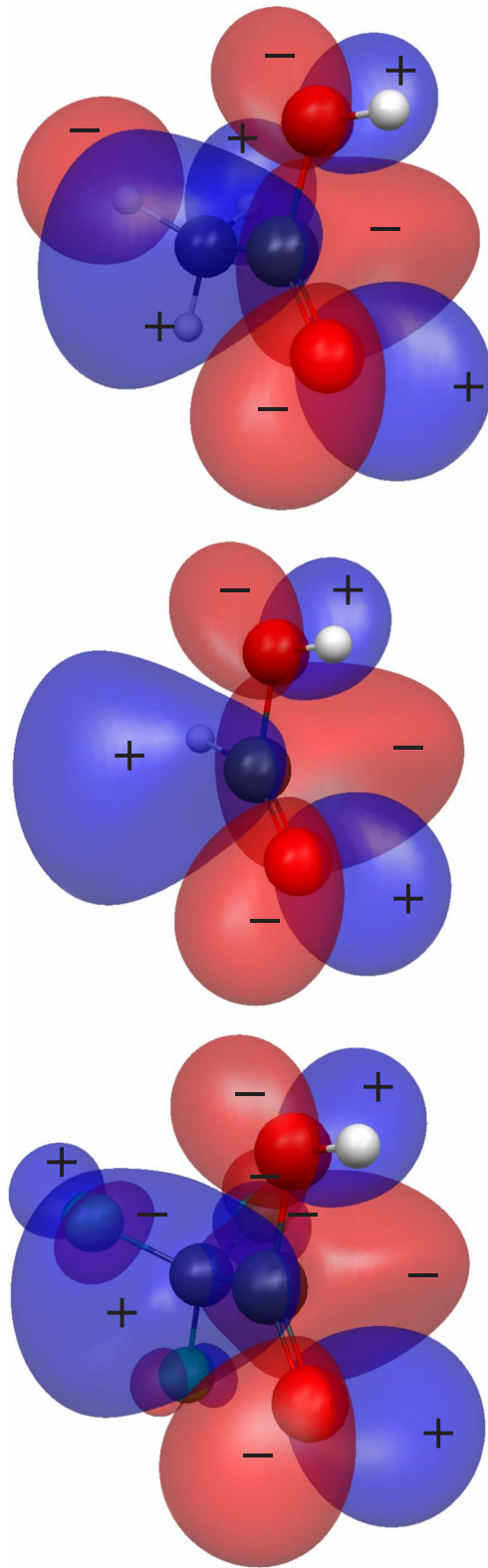


FIG. 5. (Color online) Plots for the LUMO for the three acids. From top to bottom: acetic, formic, and trifluoroacetic acids.

SEP result agrees well with the experimental value of 1.5 eV. Sailer *et al.* [12] reported another resonance around 0.75 eV and claimed it would be responsible for the formation of  $\text{CH}_2\text{O}_2^-$ . With the help of electronic structure calculations,



these authors assigned the resonant features at 0.75 and 1.5 eV to the LUMO and LUMO+1, respectively. We mention that Prabhudesai *et al.* [13] did not observe a resonance around 0.75 eV, and the present calculations do not support the existence of a  $A'$  resonance either.

In order to clarify this point, we carried out electronic structure calculations using GAMESS. Following Sailer *et al.* [12], we optimized the ground-state geometry at the MP2 level of correlation using a 6-31g(1d) basis set and then calculated the energy at the Hartree-Fock level using a double zeta valence basis set. The resulting LUMO and LUMO+1 belong to the  $A''$  and  $A'$  symmetries, respectively. According to these results, the LUMO would be responsible for the formation of  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (the 1.5 resonance), and not of  $\text{CH}_2\text{O}_2^-$  as pointed out by Sailer *et al.* [12]. The  $A''$  LUMO is consistent with a  $\pi^*$  resonance, and though the products of the hydrogen elimination reaction ( $\text{H}_3\text{CCOO}^- + \text{H}$ ) have  $A'$  symmetry, this result can be understood on the basis of the mechanism proposed for dissociation in formic acid, namely, the capture in a  $\pi^*$  resonance diabatically coupled to a dissociative  $A'$  state. Finally, we mention that no resonance at the  $A'$  symmetry was reported by Rescigno *et al.* [9] for formic acid, though a question was raised on the existence of a virtual state.

We also carried out electronic structure calculations for formic and trifluoroacetic acids. Geometry optimizations and Hartree-Fock energies were obtained with the same procedure described above for acetic acid. For both molecules, the symmetry assignments for LUMO and LUMO+1 are the same as in acetic acid ( $A''$  and  $A'$ , respectively). Since trifluoroacetic acid also dissociates into  $\text{CF}_3\text{COO}^- + \text{H}$  products [15], hydrogen elimination triggered off by electron attachment to a  $\pi^*$  orbital could be a general DEA mechanism in carboxylic acids. The energies of LUMO and LUMO+1 for acetic, formic, and trifluoroacetic acids are given in Table III, and the respective LUMO plots (obtained with McMolPit

[22]) are shown in Fig. 5. For the three molecules, the  $A''$  LUMOs have nodal planes, as expected, having similar shapes on the carboxyl moiety ( $\text{C}=\text{O}$  and  $\text{O}-\text{H}$  bonds).

#### IV. CONCLUSIONS

We computed elastic cross sections for low-energy electron collisions with acetic acid. Our results indicate the existence of a  $\pi^*$  resonance ( $A''$  symmetry) around 1.7 eV, related to the experimental DEA peak yielding  $\text{CH}_3\text{COOH}^- + \text{H}$  through the hydrogen elimination mechanism previously proposed for formic acid (capture into a  $\pi^*$  resonance diabatically coupled to a dissociative  $A'$  anion state). The present calculations do not support the existence of a  $A'$  resonance, though. Electronic structure calculations for acetic, formic, and trifluoroacetic acids suggest that the DEA mechanism triggered off by  $\pi^*$  resonances could be a general property of carboxylic acids.

#### ACKNOWLEDGMENTS

T.C.F. acknowledges support from Brazilian agency Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). R.F.d.C. would like to acknowledge the financial support from the Brazilian agency Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP). M.A.P.L. and M.H.F.B. acknowledge support from Brazilian agency Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). M.H.F.B. also acknowledges support from the Paraná state agency Fundação Araucária and from FINEP (under Project No. CT-Infra 1). T.C.F. and M.H.F.B. acknowledge computational support from Professor Carlos M. de Carvalho at DF-UFPR. The authors also acknowledge support from CENAPAD-SP. Discussions with Dr. Alexandra P. P. Natalense are gratefully acknowledged.

- 
- [1] B. Boudaïffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels, and L. Sanche, *Science* **287**, 1658 (2000).
  - [2] L. Sanche, *Eur. Phys. J. D* **35**, 367 (2005).
  - [3] A. Pelc, W. Sailer, P. Scheier, N. J. Mason, E. Illenberger, and T. D. Märk, *Vacuum* **70**, 429 (2003).
  - [4] A. Pelc, W. Sailer, P. Scheier, and T. D. Märk, *Vacuum* **78**, 631 (2005).
  - [5] V. Vizcaino, M. Jelisavcic, J. P. Sullivan, and S. J. Buckman, *New J. Phys.* **8**, 85 (2006).
  - [6] M. Allan, *J. Phys. B* **39**, 2939 (2006).
  - [7] F. A. Gianturco and R. R. Lucchese, *New J. Phys.* **6**, 66 (2004).
  - [8] F. A. Gianturco and R. R. Lucchese, *Eur. Phys. J. D* **39**, 399 (2006).
  - [9] T. N. Rescigno, C. S. Trevisan, and A. E. Orel, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 213201 (2006).
  - [10] C. S. Trevisan, A. E. Orel, and T. N. Rescigno, *Phys. Rev. A* **74**, 042716 (2006).
  - [11] M. H. F. Bettega, *Phys. Rev. A* **74**, 054701 (2006).
  - [12] W. Sailer, A. Pelc, M. Probst, J. Limtrakul, P. Scheier, E. Illenberger, and T. D. Märk, *Chem. Phys. Lett.* **378**, 250 (2003).
  - [13] V. S. Prabhudesai, D. Nandi, A. H. Kelkar, and E. Krishnakumar, *J. Chem. Phys.* **128**, 154309 (2008).
  - [14] P. Mozejko, *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **144**, 233 (2007).
  - [15] J. Langer, M. Stano, S. Gohlke, V. Foltin, S. Matejcek, and E. Illenberger, *Chem. Phys. Lett.* **419**, 228 (2006).
  - [16] See, for example, M. Allan and L. Andric, *J. Chem. Phys.* **105**, 3559 (1996); P. D. Burrow, G. A. Gallup, and A. Modelli, *J. Phys. Chem. A* **112**, 4106 (2008); C. Winstead and V. McKoy, *Int. J. Mass Spectrom.* **277**, 279 (2008).
  - [17] K. Takatsuka and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **24**, 2473 (1981).
  - [18] K. Takatsuka and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **30**, 1734 (1984).
  - [19] M. A. P. Lima, L. M. Brescansin, A. J. R. da Silva, C. Winstead, and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **41**, 327 (1990).
  - [20] M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira, and M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A* **47**, 1111 (1993).
  - [21] M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, and J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).



- [22] B. M. Bode and M. S. Gordon, *J. Mol. Graph. Model.* **16**, 133 (1998).
- [23] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982).
- [24] M. H. F. Bettega, A. P. P. Natalense, M. A. P. Lima, and L. G. Ferreira, *Int. J. Quantum Chem.* **60**, 821 (1996).
- [25] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **53**, 2823 (1970).
- [26] C. W. Bauschlicher, *J. Chem. Phys.* **72**, 880 (1980).
- [27] C. Winstead, V. McKoy, and M. H. F. Bettega, *Phys. Rev. A* **72**, 042721 (2005).
- [28] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 79th ed., edited by D. R. Lide (CRC, Boca Raton, FL, 1998).
- [29] M. A. Khakoo, J. Blumer, K. Keane, C. Campbell, H. Silva, M. C. A. Lopes, C. Winstead, V. McKoy, R. F. da Costa, L. G. Ferreira, M. A. P. Lima, and M. H. F. Bettega, *Phys. Rev. A* **77**, 042705 (2008).
- [30] P. Chaudhuri, Marcio T. do N. Varella, C. R. C. de Carvalho, and M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A* **69**, 042703 (2004).